ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией **академика Ю.Д.ТРЕТЬЯКОВА**

Том 2

Химия непереходных элементов

Допущено
Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия»

Москва
ACADEMA
2004

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Н52

Рецензенты:
зав. кафедрой неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, д-р хим. наук, профессор *И.П.Горелов*,
зав. учебно-методическим отделом Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и Высшего химического колледжа РАН, д-р хим. наук, профессор *А.Б.Ярославцев*

Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 2: Химия
Н52 непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 368 с.
ISBN 5-7695-1436-1

Изложена химия отдельных групп элементов в соответствии с длиннопериодной формой Периодической таблицы. Дана общая характеристика групп, приведено описание простых веществ и соединений элементов. Отражены современные взгляды на строение химических веществ и их свойства. Большое внимание уделено химии растворов и описанию свойств веществ, с которыми студенты знакомятся при выполнении практических работ.

Учебник предназначен для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 5-7695-1436-1 (т. 2)
ISBN 5-7695-1437-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

Во втором томе учебника, адресованного в первую очередь студентам-первокурсникам химических факультетов университетов, систематически изложена химия *s*- и *p*-элементов. Последовательность изложения материала соответствует расположению групп в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Нумерация групп дана в соответствии с длинной формой Периодической таблицы, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии.

В каждой главе книги рассмотрена химия отдельной группы (подгруппы, если пользоваться короткой формой таблицы) элементов, исключение составляет первая глава, посвященная водороду, воде и пероксиду водорода.

Изложение материала в каждой главе начинается с общей характеристики группы — анализа электронной конфигурации атомов, возможных степеней окисления и выявления общих закономерностей в изменении окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений. Затем приводится описание простых веществ, оксидов, галогенидов, гидроксидов, солей и т. д.

Форма подачи материала многоуровневая. В отдельные блоки вынесены дополнения — специальные разделы, углубляющие и расширяющие содержание текста главы, подробно и увлекательно описывающие свойства определенных групп веществ, их применение. Материал, предназначенный для углубленного изучения предмета, набран мелким шрифтом. В разделе Приложения представлены схемы химических превращений важнейших непереходных элементов, а также дополнительный справочный материал.

В учебнике нашли отражение современные взгляды на строение неорганических веществ и их свойства. При обсуждении двухатомных молекул, а также молекул воды и аммиака использован метод молекулярных орбиталей. На базе новейших достижений химии изложены протолитические процессы (гидролиз катионов металлов), дана современная трактовка вторичной периодичности. В курс неорганической химии впервые в отечественной учебной литературе введены понятия об алкалидах и электридах, ионах Цинтля, карборанах, о строении полиоксогидроксометаллатов непереходных металлов. По сравнению с зарубежными учебниками по неорганической химии в книге, представленной читателю, большее внимание уделено химии растворов и описанию свойств тех веществ, с которыми студенты знакомятся непосредственно при выполнении практических работ. В то же время сведения о металлоорганических соединениях часто опущены.

Учебник написан простым языком, адаптирован для студентов первого курса, а по уровню изложения доступен учащимся старших классов.

В книге приведено много рисунков и формул сложных неорганических веществ. Безусловно, они не предназначены для заучивания наизусть, а служат лишь иллюстрацией основных концепций и закономерностей.

Некоторые экспериментальные факты почерпнуты из многотомного справочника Gmelin — Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, пятитомной энциклопедии Comprehensive Inorganic Chemistry (N. Y.: Pergamon Press, 1973) и лучших европейских и американских учебников (*Cotton F. A.*, *Wilkinson G.*, *Murillo C. A.*, *Bochmann M.* Advanced Inorganic Chemistry. — N. Y.: John Wiley and Sons, 1999; *Greenwood N. N.*, *Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. — N. Y.: Butterworth — Heinemann, 1997; *Huheey J. E.*, *Keiter E. A.*, *Keiter R. L.* Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. — N. Y.: Harper Collins, 1993; Holleman — Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie. — Berlin: Walter de Gruyter, 1995; *Douglas B. E.*, *McDaniel D. H.*, *Alexander J. J.* Concepts and Models of Inorganic Chemistry. — N. Y.: John Wiley and Sons, 1993; *Mingos D. M. P.* Essential Trends in Inorganic Chemistry. — Oxford: Oxford University Press, 1998; *Housecroft C. E.*, *Sharpe A.* Inorganic Chemistry. — N. Y.: Prentice Hall, 2001) либо взяты из оригинальных статей и специальной литературы. В этом случае приведены ссылки.

А. А. Дроздов, *В. П. Зломанов*, *Г. Н. Мазо*, *Ф. М. Спиридонов*

Глава 1
ВОДОРОД

1.1. ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ. ИЗОТОПЫ. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Атом водорода ^1H состоит из одного протона и одного электрона. Электронная конфигурация водорода $1s^1$ подобна конфигурации валентных электронов атомов щелочных металлов. Однако водород нельзя считать электронным аналогом щелочных металлов из-за отсутствия у него внутренней электронной подкладки. Как и щелочные металлы, водород является восстановителем, проявляет степень окисления +1, его спектры испускания и поглощения состоят из небольшого набора линий. Подобно галогенам атому водорода для завершения внешнего слоя не достает одного электрона. Этим и обусловлено существование гидрид-иона H^-. В то же время по значению первой энергии (потенциала) ионизации $I_1 = 1312$ кДж/моль водород оказывается ближе элементам 14-й группы (для углерода $I_1 = 1086$ кДж/моль). Подобно элементам 14-й группы водород обладает наполовину заполненным внешним энергетическим уровнем. Таким образом, водород занимает особое положение в Периодической системе. Недаром в первом варианте Периодической системы 1869 г. Д. И. Менделеев выделил его в особую графу.

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Он входит в состав звезд и межгалактического газа. Водород — самый легкий из элементов, поэтому его атомы легче других преодолевают гравитационное поле и покидают атмосферу Земли. Именно этим объясняется тот факт, что по числу атомов в земной коре водород занимает третье место (15,4 %), уступая более тяжелым элементам — кислороду и кремнию. На долю водорода приходится примерно 0,15 % массы всей земной коры (он стоит на девятом месте по распространенности, выраженной в мас. %). На Солнце и других звездах водород находится в атомарном состоянии, в межзвездной среде — в виде частично ионизованных двухатомных молекул. В следовых количествах водород в виде простого вещества содержится в верхних слоях атмосферы Земли. Однако большая часть находящегося на Земле водорода связана в воду — главное соединение этого элемента. Водород является составной частью подавляющего большинства органических соединений, он входит в состав природного газа, нефти, белков, жиров и углеводов.

Несмотря на высокую распространенность, водород открыли лишь в первой половине XVI в. Р. Бойль и его современники наблюдали выделение горючего газа при взаимодействии некоторых металлов с кислотами. Столетие спустя Г. Кавендиш изучил свойства

этого «горючего воздуха», как тогда называли водород. По предложению А. Лавуазье новый элемент был назван «водородом» (Hydrogenium), что означает «рождающий воду».

Водород образует несколько изотопов. В природе преобладает самый легкий из них ^1H, иногда называемый протием. Лишь 0,0156 % природного водорода приходится на долю «тяжелого» водорода — дейтерия (^2H или D), в ядро которого помимо протона входит один нейтрон. Подобно протию дейтерий не является радиоактивным. Масса дейтерия вдвое больше массы протия, поэтому свойства образуемых ими соединений (HCl и DCl, H_2O и D_2O) различны. Так, температуры кипения простых веществ монотонно возрастают при переходе от протия к дейтерию и тритию (^3H или T): H_2 (–252,8 °C), HD (–251,0 °C), D_2 (–249,5 °C), DT (–248,8 °C), T_2 (–248,1 °C), что связано с ростом силы дисперсионного взаимодействия.

В природе в следовых количествах встречается также изотоп водорода с массовым числом 3 — тритий T. Лишь каждый из 10^{17} атомов водорода — это атом T, поэтому неудивительно, что его сначала получили искусственно, бомбардируя дейтронами (ядрами дейтерия) тяжелую ортофосфорную кислоту D_3PO_4: $^2D + {}^2D = {}^3T + {}^1H$, а лишь затем обнаружили в природе. Столь низкое содержа-

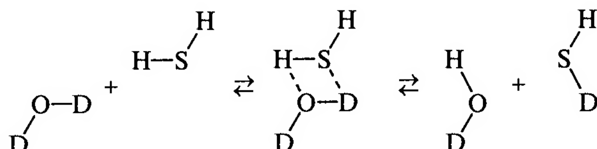
Тяжелая вода. Вода D_2O, образованная атомами дейтерия, — тяжелая вода — замерзает при 3,82 °C, а кипит при 101,4 °C; при 20 °C она имеет плотность 1,106 г/см^3, в то время как обычная вода — 0,998 г/см^3. Ядра дейтерия имеют ядерный момент, равный 1, а не $^1/_2$, как у легкого изотопа. С этим связано использование тяжелой воды и других дейтерированных растворителей (например, дейтерохлороформа $CDCl_3$) в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Однако главное применение тяжелая вода находит в ядерной технике в качестве замедлителя быстрых нейтронов благодаря тому, что дейтерий в отличие от протия имеет более низкое сечение захвата нейтронов. Тяжелая вода оказывает губительное действие на высших животных и человека. Так, замена одной трети H_2O на D_2O приводит к бесплодию, нарушению углеводного баланса и анемии. Интересно, что некоторые типы водорослей способны существовать даже в 99,5 %-й тяжелой воде.

Впервые тяжелую воду получили в виде остатка при вакуумной перегонке большого количества воды. Сейчас дейтерий выделяют из природной смеси путем изотопного обмена между водой и сероводородом:



$$H_2S(г.) + D_2O \rightleftarrows HSD(г.) + HOD(ж.)$$

Дейтерирование, т.е. замещение водорода на дейтерий, осуществляется благодаря сильному диполь-дипольному взаимодействию между молекулами, которое и приводит к разрыву одних связей и образованию других:



При высокой температуре и давлении порядка 2 МПа дейтерий концентрируется преимущественно в сероводороде D_2S, его отделяют и переводят в D_2O. Для получения 1 л тяжелой воды требуется 41 т воды и 135 т сероводорода.

ние трития в земной коре объясняется его радиоактивностью ($^3_1T = ^3_2He + e^-$) с периодом полураспада 12,35 года. Тяжелая вода T_2O на основе трития обладает такой сильной радиоактивностью, что мгновенно распадается из-за сильного радиолиза. Поэтому обычно пользуются разбавленными растворами, содержащими 1 % T_2O. Тритий является чистым β-излучателем без примеси γ-компоненты, поэтому он относительно безопасен, так как β-частицы обладают настолько низкой проникающей способностью, что задерживаются листом бумаги или слоем воздуха в 3 мм. В настоящее время тритий получают в ядерных реакторах при облучении лития нейтронами: $^6_3Li + ^1_0n = ^4_2He + ^3_1T$. Тритий имеет важное значение в реакциях термоядерного синтеза: $^2_1D + ^3_1T = ^4_2He + ^1_0n$, протекающих при взрыве водородной бомбы.

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Водород при обычных условиях — бесцветный газ без вкуса и запаха, малорастворимый в воде (2,1 объема в 100 объемах воды при н. у.) и других растворителях (табл. 1.1). Молекулы водорода настолько малы, что способны медленно диффундировать через многие материалы (резину, стекло, металлы), что используется при очистке водорода от других газов. В промышленности для этой цели служат металлические мембраны, например из палладия.

Водород — неметалл, что указывает на его сходство с галогенами. Подобно галогенам водород — молекулярное вещество. А может ли водород быть металлом, подобно элементам первой группы? В 1935 г. Уингер и Хунтингтон высказали предположение о том, что при давлении 250 тыс. атм водород может перейти в металлическое состояние. Это открывало очень заманчивые перспективы — ведь это будет сверхлегкий металл, очень компактное ракетное топливо. С точки зрения простейших зонных представлений диэлектрические свойства молекулярного водорода обусловлены большой шириной запрещенной зоны между валентной зоной (полностью заполненной электронами) и вакантной зоной проводимости. Увеличение внешнего давления приводит к сжатию вещества, а следовательно, к возрастанию его плотности и расширению как валентной зоны, так и зоны проводимости. При некотором давлении эти две зоны должны объединиться, что и соответствует появлению металлической проводимости (рис. 1.1). В настоящее время удалось сжать твердый водород до таких давлений, что плотность электронов в нем в три раза выше, чем в обычных металлах. Однако и в этих условиях водород остается диэлектриком. Ученые установили, что при давлении порядка 1,5—2 млн атм водород начинает

Таблица 1.1

Физические свойства водорода

Свойство	H_2	D_2	T_2
$t_{пл}$, °C	−259,2	−254,4	−252,5
$t_{кип}$, °C	−252,8	−249,5	−248,1
$E_{дис}$, кДж/моль (25 °C)	435,9	443,4	446,9

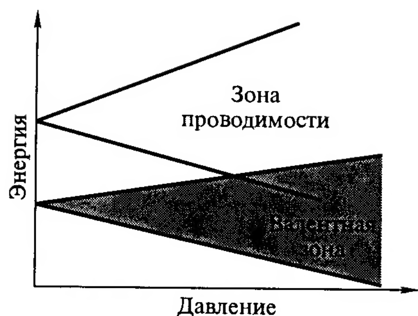


Рис. 1.1. Зависимость ширины валентной зоны и зоны проводимости водорода от давления

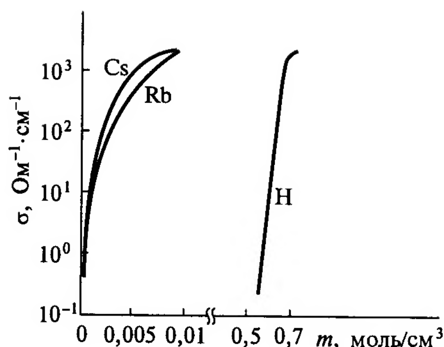


Рис. 1.2. Зависимость электропроводности σ жидких водорода, рубидия и цезия от молярной атомной плотности *m* при $kT = 0{,}15$ эВ

поглощать инфракрасное излучение, а это означает, что молекулы водорода поляризуются — в них происходит разделение положительного и отрицательного зарядов. Возможно, при еще более высоких давлениях, водород станет металлом. Об этом свидетельствуют также результаты измерения электропроводности жидкого водорода в области высоких температур и давлений. Изотермическая ($T = 4000$ K) зависимость электропроводности жидких водорода, рубидия и цезия от молярной атомной плотности (величины, пропорциональной внешнему давлению) представлена на рис. 1.2. Легко заметить, что кривые, соответствующие водороду и щелочным металлам, сходны по форме. При давлении порядка 100 атм и температуре 2000—4000 K все три жидкости плохо проводят электрический ток. Повышение давления, следовательно и атомной плотности, приводит к увеличению электропроводности. Область, в которой кривая выходит на плато, соответствует появлению металлической проводимости. Теория предсказывает, что для водорода это станет возможным при

***Орто-* и *пара*-водород.** Ядерные спины двух атомов, образующих молекулу водорода, могут быть параллельны или антипараллельны (здесь есть аналогия с электронными спинами, однако в случае параллельных электронных спинов молекула не образуется). Молекула H_2, построенная из ядер с параллельными спинами, называется *орто*-водородом. Суммарный ядерный спин *о*-H_2 равен 1. Ядра с антипараллельными спинами образуют *пара*-водород с нулевым суммарным спином. Равновесие *о*-H_2 $\rightleftarrows$ *п*-H_2 сильно зависит от температуры. При низких температурах преобладает *пара*-водород (при −273 °С — чистый *п*-H_2), а при высоких — *орто*-водород. При комнатной температуре на долю *о*-H_2 приходится примерно 75 % всех молекул. Интересно, что, даже сильно повышая температуру, не удается полностью сместить равновесие влево, *п*-H_2 существует в равновесной смеси даже при температурах, когда начинает превалировать диссоциация. Водород — единственный из элементов, для которых направленность ядерных спинов значительно сказывается на свойствах простого вещества, таких как температура плавления и теплоемкость. Например, практически чистый *пара*-водород плавится на 0,15 °С ниже, чем обычный водород, в котором преобладает *орто*-форма.

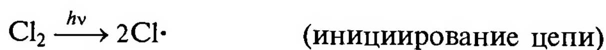
достижении атомной плотности 0,595 моль/см^3. А это может произойти только под действием сверхвысоких давлений*.

Считается, что на дальних планетах Солнечной системы — Юпитере и Сатурне — водород находится в металлическом состоянии. Существует предположение, что в состав земного ядра также входит металлический водород, где он находится при сверхвысоком давлении, созданном земной мантией.

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Связь H—H является одной из самых прочных σ-связей (E = 436 кДж), поэтому термическая диссоциация водорода становится заметной лишь при температуре выше 2000 °С. Этим объясняется тот факт, что при комнатной температуре водород относительно мало реакционноспособен.

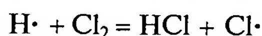
При комнатной температуре молекулярный водород реагирует лишь со фтором, при облучении УФ-светом — с хлором и бромом, при нагревании — с кислородом, серой, селеном, азотом, углеродом, иодом. Реакции водорода с кислородом и галогенами протекают по радикальному механизму. Чем легче реагирующее вещество образует свободные радикалы, тем энергичнее протекает процесс. Взаимодействие с хлором — пример неразветвленной цепной реакции. Она начинается с распада молекулы хлора на атомы, содержащие неспаренный электрон, т. е. являющиеся свободными радикалами. Это становится возможным либо при облучении светом (фотохимическая активация), либо при нагревании (термическая активация):



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \qquad \text{(инициирование цепи)}$$



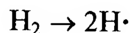
$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot \qquad \text{(развитие цепи)}$$



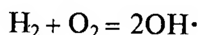
$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot$$

Реакция с кислородом начинается лишь при температуре выше 400 °С, а на воздухе — примерно при 600 °С. Однако в присутствии катализатора (платины, соединений родия) она становится возможной и при комнатной температуре.

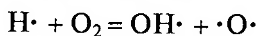
Взрыв гремучего газа — водородокислородной смеси — пример разветвленного цепного процесса, когда инициирование цепи включает не одну, а несколько стадий:



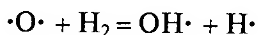
$$H_2 \rightarrow 2H\cdot$$



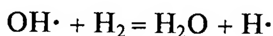
$$H_2 + O_2 = 2OH\cdot$$



$$H\cdot + O_2 = OH\cdot + \cdot O\cdot$$



$$\cdot O\cdot + H_2 = OH\cdot + H\cdot$$



$$OH\cdot + H_2 = H_2O + H\cdot$$

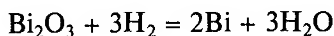
Взрывного протекания процесса удается избежать, если работать с чистым водородом. Такой водород сгорает на воздухе, давая бесцветное пламя с высо-

---

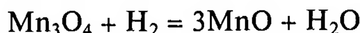
* *Hensel F., Edwards P.* // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. P. 1201.

кой температурой — порядка 2800 °С. Зажигать водород можно только лишь после проверки на чистоту, иначе может произойти взрыв.

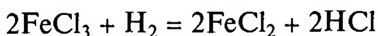
В этих химических реакциях водород является восстановителем, т.е. отдает электрон: $H - e^- = H^+$. В лабораторной практике водород используют в качестве восстановителя при получении металлов, а также оксидов и галогенидов в низких степенях окисления:



$$Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$$

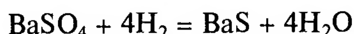


$$Mn_3O_4 + H_2 = 3MnO + H_2O$$



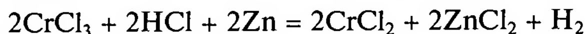
$$2FeCl_3 + H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl$$

Чем выше температура, тем активнее водород. При 1000 °С он восстанавливает сульфаты до сульфидов:



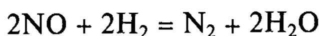
$$BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O$$

Еще более сильным восстановителем является *атомарный водород*. Он образуется из молекулярного в электрическом разряде в условиях низкого давления. За доли секунды атомы водорода рекомбинируют в молекулы с выделением энергии в видимом диапазоне — водород «светится». Высокой восстановительной активностью обладает также *водород в момент выделения*, образующийся при взаимодействии металла с кислотой. Данная реакция протекает на поверхности цинка, и образующийся при восстановлении ионов H^+ водород в первый момент содержит некоторую долю атомов H, адсорбированных поверхностным слоем металла. Этим и объясняется его сильная восстановительная активность. Такой водород восстанавливает, например, $CrCl_3$ в $CrCl_2$:



$$2CrCl_3 + 2HCl + 2Zn = 2CrCl_2 + 2ZnCl_2 + H_2$$

Важное значение имеет взаимодействие водорода с оксидом азота(II):



$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$$

используемое в очистительных системах при производстве азотной кислоты.

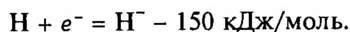
Восстановительные свойства водород проявляет также в реакциях гидрирования органических соединений, а также в процессах гидроформилирования:



$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 = RCH_2CH_2CHO$$

В настоящее время разрабатываются новые эффективные катализаторы, позволяющие осуществлять эти процессы при комнатной температуре. Часто гидрирование и гидроформилирование проводят с использованием катализатора Уилкинсона — комплекса родия с трифенилфосфином $[RhCl(P(C_6H_5)_3)]$, полученным в середине 1960-х гг., а также карбонильных комплексов кобальта.

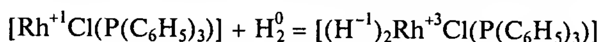
При взаимодействии с активными металлами водород является окислителем: присоединяет электрон, превращаясь в гидрид-ион H^- с конфигурацией $1s^2$:



$$H + e^- = H^- - 150 \text{ кДж/моль.}$$

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов получают прямым синтезом из простых веществ. Энергетические затраты на разрыв связи в молекуле H_2 компенсируются энергией, выделяющейся при образовании ионной кристаллической решетки гидрида.

Образование гидридов возможно и в случае взаимодействия с водородом соединений некоторых платиновых металлов, например катализатора Уилкинсона:



$$[Rh^{+1}Cl(P(C_6H_5)_3)] + H_2^0 = [(H^{-1})_2Rh^{+3}Cl(P(C_6H_5)_3)]$$

Данная реакция — пример процесса окислительного присоединения. Именно она является первой стадией гидрирования органических веществ. На последующих стадиях происходит перенос гидрида на органическую молекулу, сопровождающийся регенерацией катализатора.

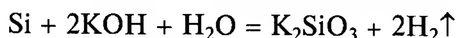
1.4. ПОЛУЧЕНИЕ

В лаборатории водород обычно получают взаимодействием цинка с 20%-й серной кислотой в аппарате Киппа. Технический цинк часто содержит небольшие примеси мышьяка и сурьмы, которые восстанавливаются водородом в момент выделения до ядовитых газов: арсина AsH_3 и стибина SbH_3. Таким водородом можно отравиться. Химически чистый цинк также имеет недостатки: реакция с ним протекает крайне медленно из-за перенапряжения, и хорошего тока водорода получить не удается. Скорость выделения водорода можно существенно увеличить, добавив в аппарат Киппа несколько кристалликов медного купороса: медь, выделившаяся на поверхности цинка, образует гальваническую пару Cu—Zn, и реакция цинка с кислотой значительно ускоряется.

Более чистый водород образуется при действии щелочи на кремний или алюминий, но реакция протекает при нагревании, и ее трудно регулировать:

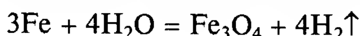


$$2Al + 2KOH + 10H_2O = 2K[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2\uparrow$$



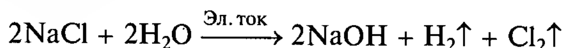
$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Раньше для получения водорода использовали реакцию железа с перегретым водяным паром при температуре красного каления (900—1000 °С):



$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

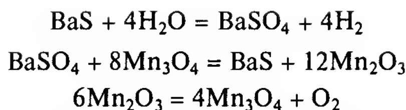
В промышленности чистый водород получают электролизом воды, содержащей электролиты (Na_2SO_4, $Ba(OH)_2$). Большое количество водорода образуется в качестве побочного продукта при производстве хлора электролизом водного раствора хлорида натрия в электролизе с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространство:



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

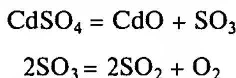
Возникает вопрос — нет ли других химических методов разложения воды на простые вещества? Вода — термически устойчивое соединение, и простой термодинамический расчет показывает, что для реакции $H_2O = H_2 + {}^1/_2O_2$ при $t = 4130$ °С имеем $\Delta G° = 0$.

Уже более ста лет ученые работают над созданием термохимических циклов, использующих для разложения воды на кислород и водород не электрическую, а более дешевую тепловую энергию. Еще в 1912 г. был предложен оригинальный метод разложения водяного пара смесью сульфида бария и оксида марганца(II, III) при температуре красного каления:



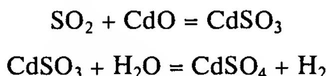
$$BaS + 4H_2O = BaSO_4 + 4H_2$$
$$BaSO_4 + 8Mn_3O_4 = BaS + 12Mn_2O_3$$
$$6Mn_2O_3 = 4Mn_3O_4 + O_2$$

Большинство таких циклов построено на передаче кислорода в виде O^{2-} от одного соединения (донора кислорода) к другому — акцептору кислорода. Во многих циклах свободный кислород образуется при разложении термически нестойкого оксида, а водород — при реакции акцептора кислорода с водой. Один из таких циклов основан на сульфате кадмия. Термическое разложение соли при 1000 °С:



$$CdSO_4 = CdO + SO_3$$
$$2SO_3 = 2SO_2 + O_2$$

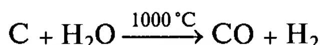
комбинируют с реакцией ее образования при пропускании водяного пара и сернистого газа над оксидом кадмия при 100 °С:



$$SO_2 + CdO = CdSO_3$$
$$CdSO_3 + H_2O = CdSO_4 + H_2$$

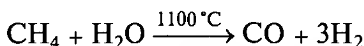
Здесь донором кислорода служит CdO, а акцептором — кислородные соединения серы(IV): SO_2 и $CdSO_3$. Теплоты, затраченной на разложение 1 моля сульфата кадмия (ΔH_r° = 279 кДж/моль), достаточно для разложения одного моля водяного пара на простые вещества (ΔH_f° = –242 кДж/моль)*.

Наибольшее количество водорода получают газификацией твердого топлива (антрацита) перегретым водяным паром:



$$C + H_2O \xrightarrow{1000\,^\circ C} CO + H_2$$

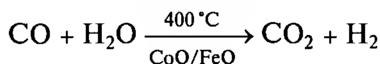
либо конверсией природного газа (метана) перегретым водяным паром:



$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100\,^\circ C} CO + 3H_2$$

Образующаяся газовая смесь (*синтез-газ*) используется в производстве многих органических соединений.

Выход водорода можно существенно увеличить, пропуская синтез-газ над катализатором, при этом CO превращается в CO_2:



$$CO + H_2O \xrightarrow[CoO/FeO]{400\,^\circ C} CO_2 + H_2$$

Водород образуется также при пиролизе природного газа. Другим важным продуктом этой реакции является аморфный углерод — сажа, используемая в качестве наполнителя при производстве резины.

1.5. ПРИМЕНЕНИЕ

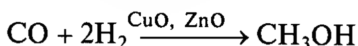
Значительное количество водорода расходуется на синтез аммиака. Часть водорода идет на получение хлороводорода и соляной кислоты, гидрогениза-

---

* *Robinson P.R.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 1011.

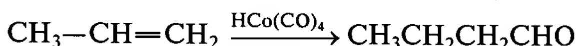
цию растительных жиров, восстановление металлов (Mo, W, Fe) из оксидов. Высокотемпературное водород-кислородное пламя используют для сварки, резки и плавления металлов. Были даже предложения использовать его для освещения помещений: цилиндр из негашеной извести, внесенный в такое пламя, начинает интенсивно светиться ярким белым светом, подобно мощной электролампе. В лабораторной практике водород используют для создания восстановительной атмосферы, в синтезе гидридов в качестве восстановителя.

Синтез-газ применяется в производстве метанола:



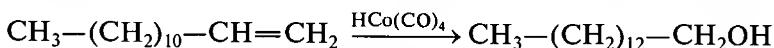
$$CO + 2H_2 \xrightarrow{CuO,\ ZnO} CH_3OH$$

альдегидов:



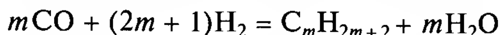
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3CH_2CH_2CHO$$

и высших алифатических спиртов, используемых в качестве детергентов:



$$CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3{-}(CH_2)_{12}{-}CH_2OH$$

Еще в 1930-е гг. были разработаны основы метода синтеза углеводородов из синтез-газа — неорганического сырья (синтез Фишера—Тропша):



$$mCO + (2m + 1)H_2 = C_mH_{2m+2} + mH_2O$$

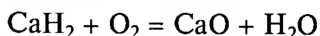
однако эти разработки пока не нашли практического применения.

Жидкий водород используют в качестве ракетного топлива. Водородное топливо является экологически безопасным и более энергоемким, чем бензин, поэтому в будущем оно может заменить нефтепродукты. Уже сейчас в мире на водороде работает несколько сот автомобилей. Однако у *водородной энергетики* много проблем, связанных в основном с хранением и транспортировкой водорода. Сейчас водород хранят в подземных танкерах, где он находится в жидком состоянии под давлением 100 атм. Перевозка больших количеств жидкого водорода представляет серьезную опасность. Поэтому в настоящее время активно изучаются сплавы на основе переходных металлов, способные аккумулировать значительные количества водорода.

1.6. ГИДРИДЫ

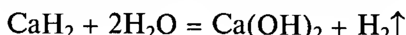
Гидриды — это соединения элементов с водородом. В соответствии с характером связи различают ионные, ковалентные и металлические гидриды (рис. 1.3).

Ионные (*или солеобразные*) *гидриды* образованы наиболее электроположительными металлами — щелочными и щелочноземельными, их получают нагреванием металла в атмосфере водорода. Это белые кристаллические вещества, структура которых построена из анионов H^- и катионов металла. Ионные гидриды при растирании на воздухе воспламеняются:



$$CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$$

Они легко разлагаются водой и могут быть использованы для получения небольших количеств водорода, а также для удаления следов воды:



$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Li	Be																He
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne
K	Ca	Sc										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Y	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	La—Lu	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Ac—Lr	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Солеобразные гидриды		Гидриды переходных металлов								Граничные гидриды			Ковалентные гидриды				Не образуют гидридов

Рис. 1.3. Классификация гидридов

Гидриды щелочных металлов имеют кристаллическую структуру типа NaCl. С увеличением размера катиона резко уменьшается энергия кристаллической решетки, а следовательно, и термическая устойчивость. Так, LiH плавится без разложения, а CsH разлагается уже при 170 °C.

Ковалентные гидриды состоят из молекул или имеют полимерное строение. Молекулярное строение имеют гидриды неметаллов (HCl, H_2S, NH_3, CH_4). Свойства этих соединений во многом определяются характером элемента, и они будут рассмотрены в соответствующих главах.

Полимерное строение имеют гидриды бериллия, магния, алюминия, цинка и некоторых других металлов. Здесь атомы металла объединены в цепочки и слои мостиковыми гидрид-ионами, образующими с атомами металла трехцентровые двухэлектронные связи, например Al—H—Al. Многие полимерные гидриды тоже чувствительны к влаге, но в отличие от ионных их невозможно получить прямым синтезом. К этим веществам по свойствам близки *комплексные гидриды*, образованные *p*-элементами. Среди них наибольшее значение имеют литийалюмогидрид $Li[AlH_4]$ и натрийборгидрид $Na[BH_4]$ (см. гл. 4). Оба соединения используются в лабораторной практике как сильные восстановители.

Переходные *d*- и *f*-элементы образуют *металлические гидриды*. По некоторым свойствам (электро- и теплопроводности, магнитным и механическим) они напоминают металлы. Химическая связь в них необычайно прочная, что объясняется сильным перекрыванием 1*s*-орбиталей гидрид-иона (размер последнего существенно превосходит размер нейтрального атома водорода) с *s*- и *d*-орбиталями металла.

Многие металлические гидриды являются примером гипервалентных соединений, т.е. соединений с избытком электронов. Строение гипервалентных гидридов можно описать с позиций метода валентных связей в предположении о гибридизации *s*- и *d*-орбиталей металла. Если число валентных электронов в соединении превышает 12, то строение соединения описывают с использованием представлений о трехцентровых четырехэлектронных связях, число их равно $(n - 12)/2$, где n — число валентных электронов в соединении. Трехцентровая четырехэлектронная связь реализуется в результате перекрывания гибридной *sd*-орбитали переходного металла с 1*s*-орбиталями двух атомов водорода. Например, в ионе $[PtH_4]^{2-}$ имеются две трехцентровые четырехэлектронные связи ($n = 16$). Атом платины находится в состоянии sd^1-гибридизации (гибридные облака лежат в одной плоскости и направлены в вершины квадрата, образованного атомами водорода). Для описания связи в более сложных системах прибегают к модели sd^2-, sd^3- и sd^5-гибридизации.

---

* *Firman T.K., Landis C.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 12650.

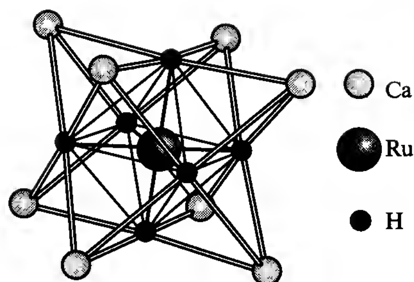


Рис. 1.4. Строение Ca_2RuH_6

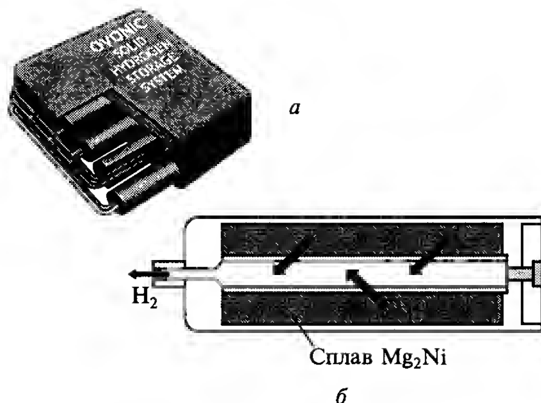


Рис. 1.5. Схема металлгидридной батареи для хранения водорода:

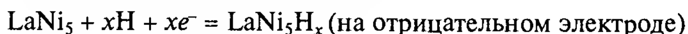
а — общий вид батареи; *б* — разрез одной из секций батареи

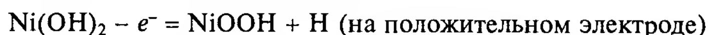
Многие переходные металлы и их сплавы способны обратимо поглощать большое количество водорода, который диссоциирует на атомы и занимает пустоты в кристаллической решетке металла. Так, один объем платины способен поглотить сто объемов водорода, а один объем палладия — до 900. Образующиеся вещества первоначально рассматривали как соединения включения водорода, однако во многих случаях внедрение водорода приводит не только к перераспределению электронной плотности, но и к существенным изменениям кристаллической структуры. Некоторые металлы, например титан, цирконий, гафний, дают нестехиометрические гидриды состава MH_x (x = 1,6 — 1,8) со структурой флюорита с вакантными местами в анионной подрешетке. Многие бинарные гидриды переходных металлов образуются лишь при колоссальных давлениях водорода. Так, гидрид железа FeH был получен при обработке порошка металла жидким водородом при давлении в 3,5 ГПа*. Эти вещества инертны по отношению к воде, а при нагревании разлагаются, выделяя водород.

Наилучшие результаты по обратимому поглощению водорода достигнуты с использованием интерметаллидов, таких как FeTi, $LaNi_5$, Ca_2Ru, Mg_2Ni. В них плотность поглощенного водорода в несколько раз превосходит плотность жидкого H_2, что однозначно свидетельствует не о «растворении» водорода в металле, а о химическом взаимодействии. Например, Ca_2Ru, поглощая водород при повышенном давлении, образует гидрид Ca_2RuH_6, который может быть отнесен структурному типу K_2PtCl_6. В нем ионы кальция занимают пустоты в катионной подрешетке, образованной ионами RuH_6^{2-}, имеющими форму октаэдра (рис. 1.4). Аналогично построен и гидрид Mg_2NiH_4, образующийся при поглощении водорода интерметаллидом Mg_2Ni, с той лишь разницей, что в каждом из никельгидридных октаэдров отсутствуют по два атома водорода. Такие сплавы используются для хранения водорода. Металлгидридная батарея (рис. 1.5) представляет собой цилиндр из магний-никелевого сплава, в центре которого оставлено отверстие для выхода водорода; стрелками показано направление диффузии водорода при разрядке батареи.

* *Badding J.V., Hemley R.J., Mao H.K.* // Science. 1991. V. 253. P. 421.

Никель-металлгидридные аккумуляторы. Интерметаллиды, в частности $LaNi_5$, способны в мягких условиях поглощать, а при небольшом нагревании — выделять значительное количество водорода. Это используется для хранения и транспортировки водорода, а также в никель-металлгидридных электролитических аккумуляторах, которые пришли на смену никель-кадмиевым элементам. Их действие основано на обратимых реакциях:


$$LaNi_5 + xH + xe^- = LaNi_5H_x \text{ (на отрицательном электроде)}$$


$$Ni(OH)_2 - e^- = NiOOH + H \text{ (на положительном электроде)}$$

При заряде происходит окисление $Ni(OH)_2$ и поглощение образующегося водорода сплавом $LaNi_5$, а при разряде — выделяющийся из $LaNi_5H_x$ водород расходуется на восстановление NiOOH. В качестве электролита в этих элементах используют KOH. Часто дорогой лантан в составе $LaNi_5$ заменяют интерметаллидом на основе природной смеси редкоземельных элементов — мишметалла, состоящего главным образом из церия, а никель допируют другими металлами — марганцем, кобальтом, алюминием, медью. В никель-металлгидридных элементах, как и в никель-кадмиевых (см. т. 3), выходное напряжение составляет 1,2 В, и оно практически не изменяется в течение всего цикла разряда. При заряде эти аккумуляторы выделяют теплоту, по мере приближения к состоянию полного заряда их температура повышается.

1.7. ВОДА

Вода — главное соединение водорода, обладающее уникальными свойствами и имеющее жизненно важное значение. Чистая (дистиллированная) вода — прозрачная подвижная жидкость с несколько неприятным вкусом. В тонком слое она кажется бесцветной, хотя в толстом слое имеет голубую окраску, так как поглощает волны в красном диапазоне видимого света при 698 нм*. Это собственная окраска воды, а не отражение в ней неба, как иногда считают.

Молекула воды имеет *угловую* форму (тип AB_2E_2 по Гиллеспи) с углом HOH 104,5°, близким к тетраэдрическому (рис. 1.6). Поэтому согласно методу валентных связей атом кислорода обычно рассматривают как находящийся в состоянии sp^3-гибридизации. Две из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании двух связей O—H, а на двух других размещаются неподеленные пары тоже в состоянии sp^3-гибридизации. Такой примитивный подход, однако, не в состоянии объяснить, почему одна из неподеленных пар гораздо более активна при межмолекулярном взаимодействии, чем другая. Ответ на этот вопрос дает описание молекулы в рамках метода молекулярных орбиталей.

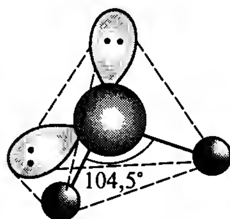


Рис. 1.6. Строение молекулы воды по методу валентных связей

* В видимую часть спектра попадает обертон ν_s(OH) (3650 $см^{-1}$) + $3\nu_{as}$(OH) (3755 $см^{-1}$), что соответствует длине волны 698 нм. См.: *Braun C. L., Smirnov S. N.* // J. Chem. Educ. 1993. V. 70. No. 8. P. 612.

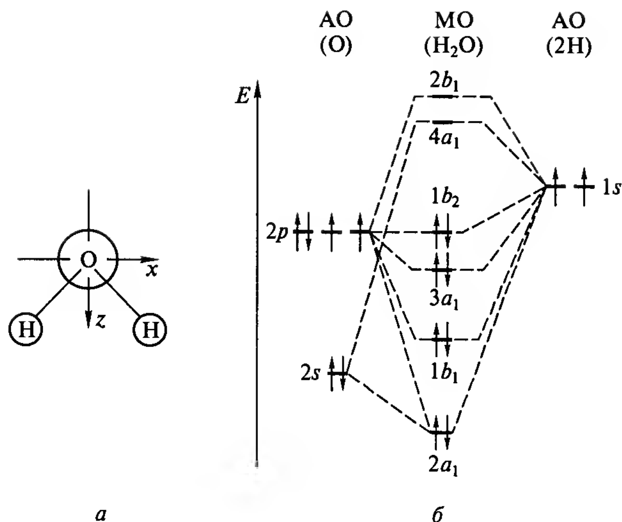


Рис. 1.7. Схема расположения координарных осей (*а*) и схема молекулярных орбиталей (*б*) H_2O

Для построения* схемы молекулярных орбиталей (МО) молекулы H_2O совместим начало координат с атомом кислорода, а атомы водорода расположим в плоскости xz (рис. 1.7, *а*).

Перекрывание атомных орбиталей (АО) $2s$ и $2p$ кислорода с АО $1s$ водорода показано на рис. 1.8. В формировании МО принимают участие АО водорода и кислорода, обладающие одинаковой симметрией и близкими энергиями. Однако вклад АО в образование МО разный, что отражается в разных значениях коэффициентов в соответствующих линейных комбинациях АО. Взаимодействие (перекрывание) АО $1s$ двух атомов водорода, АО $2s$ и $2p_x$ кислорода приводит к образованию четырех МО**: двух связывающих ($2a_1$, $1b_1$) и двух разрыхляющих ($4a_1$, $2b_1$):

$$c_1\psi(2s_{\mathrm{O}}) + c_2\psi(2p_{z\mathrm{O}}) + c_3\psi(1s_{\mathrm{H}}) = \Psi_{\mathrm{MO}}(2a_1),$$

$$c_4\psi(2s_{\mathrm{O}}) + c_5\psi(1s_{\mathrm{H}}) - c_6\psi(2p_{z\mathrm{O}}) = \Psi_{\mathrm{MO}}(4a_1),$$

$$c_7\psi(2p_{x\mathrm{O}}) + c_8\psi(1s_{\mathrm{H}}) = \Psi_{\mathrm{MO}}(1b_1),$$

$$c_9\psi(2p_{x\mathrm{O}}) - c_{10}\psi(1s_{\mathrm{H}}) = \Psi_{\mathrm{MO}}(2b_1).$$

При этом в энергию связывающей МО больший вклад вносит АО с более низкой энергией, а в энергию разрыхляющей МО — атомная орбиталь с более высокой энергией. С учетом этого $c_1 \gg c_2$, а $c_5 > c_4$ и $c_5 > c_6$; аналогично $c_7 \gg c_8$, $c_9 \gg c_{10}$.

Атомная орбиталь $2p_z$ кислорода образует слабосвязывающую МО $3a_1$, ее энергия несколько изменяется под действием АО $1s$ водорода:

$$c_{11}\psi(2p_{z\mathrm{O}}) + c_{12}\psi(1s_{\mathrm{H}}) = \Psi_{\mathrm{MO}}(3a_1),\ c_{11} \gg c_{12}$$

из-за слабого перекрывания атомных орбиталей. Атомная орбиталь $2p_y$ кислорода расположена перпендикулярно плоскости xz, по условиям симметрии она не перекры-

---

* Подробнее см.: *Грей Г.* Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967. — С. 155—162; *Miessler G. L.*, *Tarr D.A.* Inorganic Chemistry. — N.Y.: Prentice Hall Int. Inc., 1991. — P. 153—157.

** Обозначение молекулярных орбиталей σ и π для сложных нелинейных молекул является неточным по соображениям симметрии.

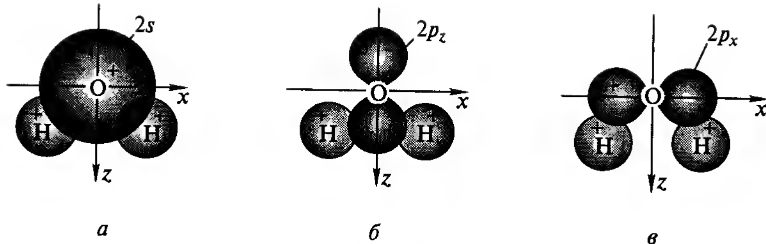


Рис. 1.8. Перекрывание орбиталей $2s$ (*а*), $2p_z$ (*б*), $2p_x$ (*в*) атома кислорода с орбиталями $1s$ двух атомов водорода молекулы воды

вается с орбиталями $1s$ атома водорода и поэтому дает несвязывающую орбиталь $1b_2$ (см. рис. 1.7, *б*).

Таким образом, взаимодействие четырех атомных орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ кислорода и двух орбиталей $1s$ атомов водорода приводит к образованию шести молекулярных орбиталей: двух связывающих ($2a_1$ и $1b_1$), двух несвязывающих ($3a_1$ и $1b_2$) и двух разрыхляющих ($4a_1$ и $2b_1$). Восемь электронов атомов водорода и кислорода размещаются попарно на двух связывающих и двух несвязывающих орбиталях.

Как видно из диаграммы молекулярных орбиталей (см. рис. 1.7, *б*), электроны на связывающих $2a_1$ и $1b_1$ орбиталях образуют связи O—H, а электроны на несвязывающих ($3a_1$ и $1b_2$) орбиталях соответствуют свободным электронным парам молекулы H_2O, как это описывается в рамках метода валентных связей. Однако из такого рассмотрения следует, что две неподеленные электронные пары молекулы H_2O не являются эквивалентными: одна из них ($1b_2$) локализована на атоме кислорода и имеет чисто *p*-характер, тогда как другая ($3a_1$) имеет меньшую энергию и является делокализованной, так как образована с участием АО водорода и кислорода. Локализация электронов на МО $1b_2$ приводит к тому, что отрицательный заряд в молекуле H_2O сосредоточен вблизи атома кислорода, а положительный — вблизи атомов водорода. Таким образом, молекула H_2O оказывается полярной (дипольный момент $\mu = lq = 1{,}84$ D). Это соответствует и простым соображениям электроотрицательности: связывающие электроны смещаются к более электроотрицательному атому.

Вода обладает многими уникальными свойствами, отличающими ее от водородных соединений других элементов 16-й группы (см. гл. 7). Причиной высоких значений температур плавления и кипения, энтальпии и энтропии испарения, поверхностного натяжения является способность молекул воды образовывать прочные ассоциаты за счет неподеленной электронной пары.

В гексагональной структуре льда каждая молекула H_2O связана с тремя соседними молекулами посредством водородных связей. В результате такого сильного межмолекулярного взаимодействия образуется прочный каркас, напоминающий структуру одной из модификаций SiO_2 — тридимита. Каждая молекула воды в каркасе участвует в образовании двух водородных связей, используя обе неподеленные электронные пары (рис. 1.9). Плавление приводит к разрушению каркаса за счет почти полного разрыва одной из двух водородных связей. При 0 °С водородные связи рвутся лишь на 15 %, т.е. отдельные фрагменты каркаса еще сохраняются. Часть молекул воды, образовавшихся при разрушении ассоциатов, попадает в пустоты внутри оставшихся фрагментов каркаса. Это приводит к аномальному росту плотности при температуре от 0 до 4 °С.

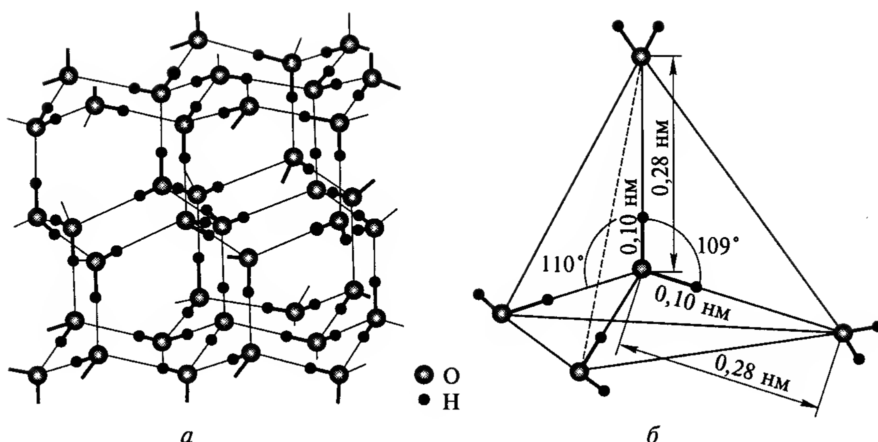


Рис. 1.9. Строение (*а*) и система межмолекулярных связей (*б*) в гексагональной I_h структуре льда

Плотность воды при 4 °C достигает максимума. Дальнейшее нагревание приводит к полному разрушению каркаса на более мелкие ассоциаты, например гексамер $(H_2O)_6$, существующий подобно циклогексану в виде двух конформаций: кресла и ванны. В жидкой воде выше 4 °C межмолекулярное взаимодействие обеспечивается лишь одной неподеленной парой МО ($1b_2$), имеющей *p*-характер, т. е. каждая молекула воды связана лишь с тремя соседними. Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде вплоть до температуры кипения. Пар, напротив, в основном состоит из неассоциированных молекул H_2O лишь с небольшим содержанием димеров $(H_2O)_2$.

При температуре 374,2 °C и давлении 221 атм (22,1 МПа) вода переходит в сверхкритическое состояние, характеризующееся исчезновением равновесной жидкой фазы. Вода в сверхкритических условиях обладает высокой химической активностью, в такой среде легко протекают реакции гидролиза (сложных эфиров, амидов) и дегидратации (спиртов) многих органических соединений. Свойства воды в сверхкритических условиях сильно зависят от температуры (табл. 1.2).

Молекулы воды образуют прочные водородные связи не только друг с другом, но и с другими частицами*, в первую очередь с ионами. В наибольшей степени гидратирован ион водорода H^+. В водных растворах он существует в виде

Таблица 1.2

Свойства воды в стандартных и сверхкритических условиях

Условия	Свойства			
	Температура, °C	Давление, МПа	Плотность, г/см^3	$-\lg K_w$
Стандартные	25	0,1	0,997	14,0
Сверхкритические	400	25,0	0,170	19,4
	400	50,0	0,580	11,9

* Водородная связь подробно рассмотрена в обзорах *Emsley J.* // Chem. Soc. Rev. 1980. V. 9. P. 91; *Steiner T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 48.

Фазовая диаграмма воды в области низких температур и высоких давлений. Полная фазовая диаграмма воды имеет сложный вид (рис. 1.10). Система является многофазной благодаря наличию различных полиморфных форм льда. К настоящему времени их известно десять. При замерзании воды в точке плавления при атмосферном давлении образуется гексагональная модификация фазы I (лед I_h), строение которой описано выше (рис. 1.9; рис. 1.11, *а*). Именно эта форма льда широко распространена в природе. При резком охлаждении паров воды до –120 °С образуется кубический лед (I_c), устойчивый в области –140...–120 °С. Кубический лед был обнаружен во льдах Гренландии. Его строение сходно со льдом I_h и напоминает другую модификацию SiO_2 — кристобалит. При охлаждении водяного пара до температуры ниже –160 °С образуется стеклообразная (аморфная) форма льда. Несколько

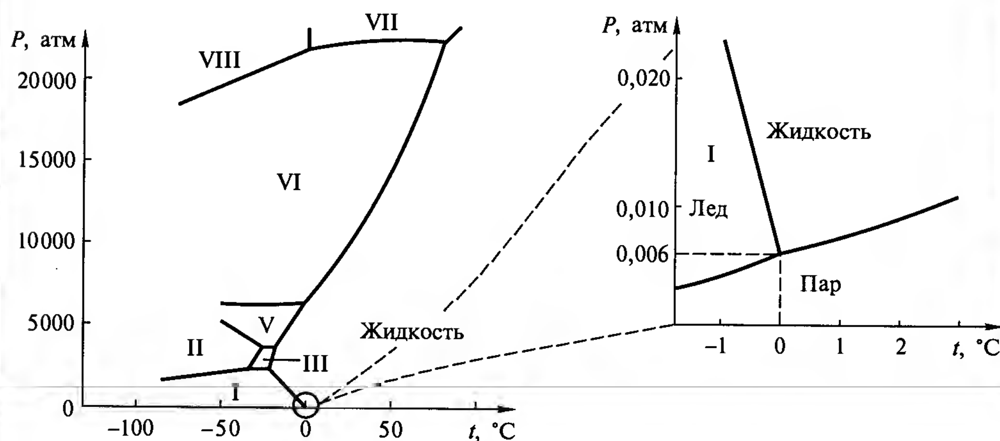
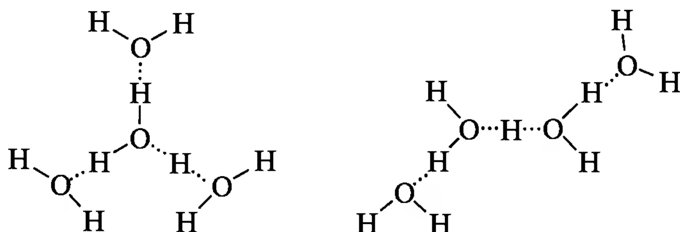


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма воды в области высоких давлений

гидрата $(H_{2n+1}O_n)^+$. Частицы $(H_5O_2)^+$ (рис. 1.12) и $(H_9O_4)^+$, стабилизированные анионами AsF_6^-, SbF_6^-, PtF_6^- и др., могут быть выделены в кристаллическом виде. Благодаря большому размеру они образуют с анионами гораздо более устойчивые кристаллические структуры, чем безводный H^+. Такие ионы входят в состав «гидратов» кислот. Так, моногидрат хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$ представляет собой перхлорат гидроксония $[H_3O]^+[ClO_4]^-$. Он образует кристаллы, плавящиеся при 55 °С и изоструктурные перхлорату аммония. В состав других «гидратов» входят ионы $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$. Ион $H_9O_4^+$ может существовать в виде одной из двух изомерных форм:



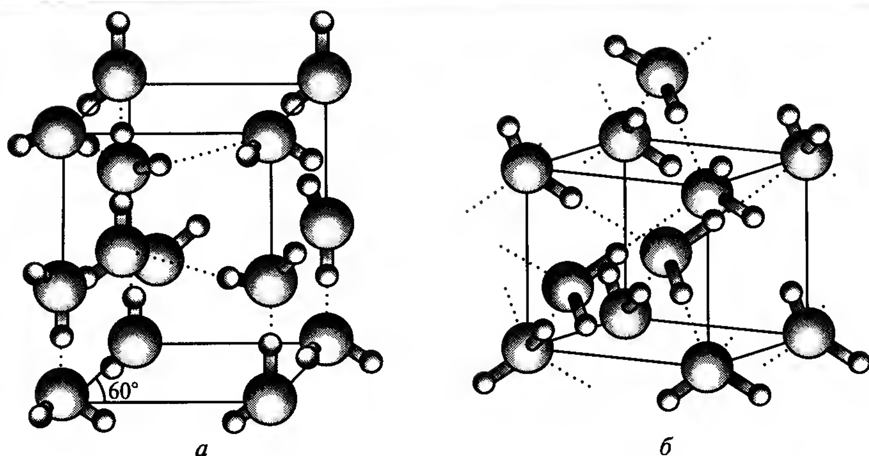


Рис. 1.11. Структура льда I_h (*а*) и льда VII (*б*)

модификаций льда образуются при высоких давлениях. Большинство из них существуют в метастабильном состоянии при температуре жидкого азота и атмосферном давлении, что позволило определить их структуру и изучить свойства.

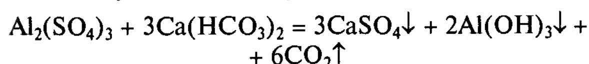
Структура VII льда (рис. 1.11, *б*) может быть описана как два взаимопроникающих каркаса из молекул воды, связанных в пределах каждого из каркасов водородными связями. Такое строение приводит к высокой плотности (1,65 г/см^3 при 25 °C и $2{,}5 \cdot 10^4$ атм). Из диаграммы видно, что структуры VI и VII могут существовать и при температуре выше 0 °C (лед VII — вплоть до 80 °C, т.е. он может быть горячим, оставаясь при этом в твердом состоянии). Структуры IV и IX, не показанные на фазовой диаграмме, являются метастабильными*.

* *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975.

Природные воды, как правило, содержат растворенные неорганические соли, а также гуминовые вещества почвы. Пресной считается вода с общим содержанием солей менее 1 г/л. Для получения воды, пригодной для питья, природные воды подвергают очистке.

Основные этапы *водоподготовки* включают: (1) отделение крупных механических примесей путем пропускания через слой речного песка, фильтры и барабанные сетки; (2) осветление (обработка воды сульфатом алюминия или квасцами с целью адсорбции образующимся гидроксидом алюминия минеральных и органических примесей, обусловливающих цветность); (3) обеззараживание (хлорирование или озонирование); (4) умягчение.

Осветление воды позволяет избавиться от коллоидных примесей и ионов тяжелых металлов. Попадая в воду, сульфат алюминия реагирует с содержащимися в ней гидрокарбонатами, образуя хлопьевидный аморфный гидроксид $Al(OH)_3$ с высокоразвитой поверхностью:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4\downarrow + 2Al(OH)_3\downarrow + 6CO_2\uparrow$$

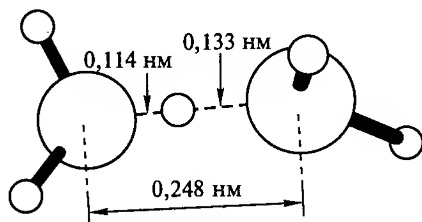
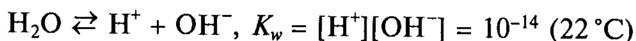


Рис. 1.12. Строение иона $(H_5O_2)^+$

Положительно заряженные ионы алюминия нейтрализуют отрицательные заряды коллоидных частиц, они слипаются и обволакиваются хлопьями $Al(OH)_3$. Гидроксогруппы, находящиеся на поверхности осадка, связывают присутствующие в растворе ионы тяжелых металлов и выводят их из раствора.

Химические свойства воды определяются ее способностью к участию как в протолитических, так и в окислительно-восстановительных процессах. Вода является типичным амфолитом:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}\ (22\,°C)$$

Кристаллогидраты. Это кристаллические вещества, содержащие в своем составе отдельные молекулы воды или их агломераты.

Простейшие кристаллогидраты содержат отдельные молекулы кристаллизационной воды, которые удерживаются в кристалле благодаря ковалентной связи с ионом металла (*внутрисферная вода*), например $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, либо путем образования водородных связей (*внешнесферная вода*), например $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 1.13)*.

В последние годы исследованы кристаллы органических и координационных соединений, в кристаллическую структуру которых входят не отдельные молекулы воды, а их агломераты, представляющие собой фрагменты структуры льда. Известны агломераты, состоящие из восьми, десяти, двенадцати и четырнадцати молекул воды**. Интересно, что таким образом удается стабилизировать фрагмент кубического льда, который устойчив в виде отдельной фазы лишь при низких температурах (рис. 1.14).

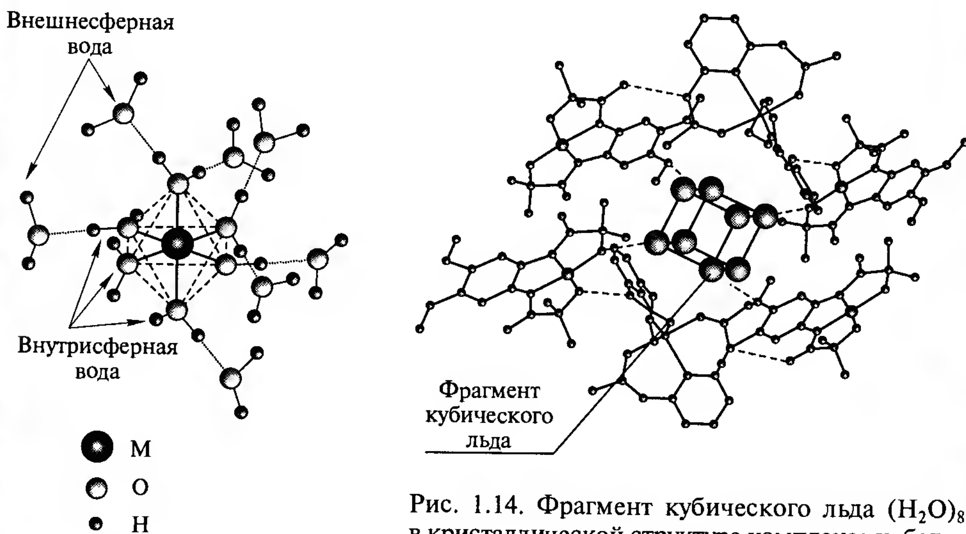
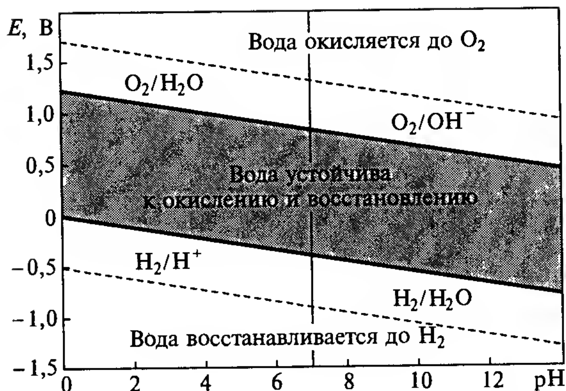


Рис. 1.13. Внешнесферная и внутрисферная вода в аквакомплексах

Рис. 1.14. Фрагмент кубического льда $(H_2O)_8$ в кристаллической структуре комплекса кобальта с органическим лигандом (молекулы воды удерживаются в структуре благодаря прочной системе водородных связей, в которой участвуют и атомы кислорода лиганда)

* *Макатун В.Н.* Химия неорганических гидратов. — Минск: Наука и техника, 1985.
***Antipin M., Ilyukhin A., Kotov V.Yu.* // Mendeleev Commun. 2001. P. 210.

Рис. 1.15. Диаграмма E—pH (пунктиром показана область кинетической устойчивости воды)



Она реагирует с кислотными и некоторыми основными оксидами, образует кристаллогидраты.

Окислительно-восстановительная двойственность воды связана с возможностью протекания двух процессов:

(1) восстановление водорода $H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$, $E°(pH\ 7) = -0{,}410$ В;

(2) окисление кислорода $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 4H_2O$, $E°(pH\ 7) = 0{,}815$ В.

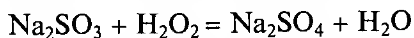
Таким образом, в водном растворе не могут длительно существовать как сильные окислители ($E°(pH\ 7) > 0{,}815$ В, например Mn^{3+}, BiO_3^-), так и сильные восстановители ($E°(pH\ 7) < -0{,}410$ В, например Na^0, Ti^{2+}). Оба потенциала зависят от pH: окислительные свойства воды наиболее сильно проявляются в кислой среде, а восстановительные — в щелочной (рис. 1.15).

1.8. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

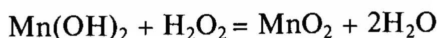
Пероксид водорода H_2O_2 ($t_{пл} = -0{,}41$ °C, $t_{кип} = 150{,}2$ °C) — бесцветная вязкая жидкость (плотность 1,443 г/мл при 25 °C), смешивается с водой. Чистый пероксид водорода крайне неустойчив и способен самопроизвольно разлагаться со взрывом. В продажу он поступает в виде 30—40 %-го раствора под названием «пергидроль».

Молекула пероксида водорода состоит из двух OH-групп, связанных кислородным (пероксидным) мостиком. Группировка O—O является характерным структурным фрагментом всех пероксидов. Пространственное строение молекулы обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами электронов атомов кислорода и электронами связи O—H. Угол между плоскостями, в которых лежат две группы O—H, меняется в зависимости от температуры и от окружения (рис. 1.18). Так, углы различны в твердом пероксиде, в паре и в гидроперите — соединении включения, в котором молекулы H_2O_2 встроены в пустоты молекулы мочевины.

Оба атома кислорода в H_2O_2 находятся в промежуточной степени окисления −1, что и обусловливает способность пероксидов выступать в роли как окислителей, так и восстановителей. Наиболее характерны окислительные свойства:



$$Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O$$



$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = MnO_2 + 2H_2O$$

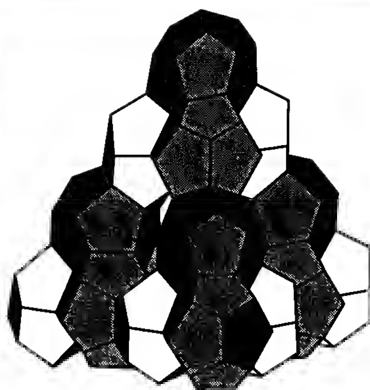


Рис. 1.16. Строение газового гидрата $8Cl_2 \cdot 46H_2O$ (в каждой вершине пентагондодекаэдра расположена молекула воды; внутри пентагондодекаэдров — молекулы Cl_2

Клатраты. Гидраты газов. *Клатратные соединения включения* (или *клатраты*) — это соединения, образующиеся в результате обратимого внедрения молекул одного вещества («гостя») в пустоты кристаллической структуры другого вещества («хозяина») без образования химических связей. Клатрат возникает в том случае, если полость в кристалле или в отдельной макромолекуле «хозяина» соответствует размерам молекул «гостя». Процесс образования клатрата является обратимым: клатрат может быть разрушен при изменении температуры или давления. Примерами клатратов являются соединения включения в графит (интеркаляты, разд. 5.4), соединения иода с крахмалом (разд. 8.11) и газовые гидраты.

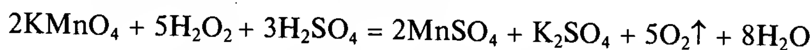
Молекулы многих газов образуют клатраты с водой, устойчивые при низких температурах. Первое из подобных соединений — гидрат хлора — было выделено Дэви в начале XIX в. Позд-

Таблица 1.3

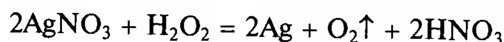
Свойства некоторых газовых гидратов

Гидрат	Температура кипения газа, °C	Температура разложения гидрата, °C (P = 1 атм)	Давление разложения гидрата, атм (t = 0 °C)
$Ar \cdot 6H_2O$	–190	–42,8	105,0
$CH_4 \cdot 6H_2O$	–161	–29,0	26,0
$Kr \cdot 6H_2O$	–152	–27,8	14,5
$Xe \cdot 6H_2O$	–107	–3,4	1,5
$CO_2 \cdot 6H_2O$	–79	–24,0	12,4
$H_2S \cdot 6H_2O$	–60	0,4	0,73
$Cl_2 \cdot 6H_2O$	–34	9,0	0,43
$SO_2 \cdot 6H_2O$	–10	7,0	0,30
$ClO_2 \cdot 6H_2O$	10	15,0	0,16

При взаимодействии с сильными окислителями H_2O_2 выступает в роли восстановителя, восстанавливаясь до кислорода:



$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$



$$2AgNO_3 + H_2O_2 = 2Ag + O_2\uparrow + 2HNO_3$$



$$KIO_4 + H_2O_2 = KIO_3 + H_2O + O_2\uparrow$$

нее, используя высокие давления и низкие температуры, удалось получить другие газовые гидраты, в которых молекулы газа расположены в полостях кристаллической структуры льда. Газы (H_2S, CO_2, SO_2, CH_4, N_2O, PH_3, а также Ar, Kr, Xe), состоящие из небольших молекул диаметром меньше 0,52 нм, образуют гидраты состава $8X \cdot 46H_2O$ (примерно $X \cdot 6H_2O$), где X — молекула газа (табл. 1.3). В элементарной ячейке таких гидратов содержится 46 молекул воды и 8 молекул «гостя». Молекулы воды находятся в вершинах двенадцатигранников (пентагондодекаэдров) $H_{40}O_{20}$, внутри которых расположены молекулы газа (рис. 1.16). Поверхность пентагондодекаэдра состоит из 12 правильных пятиугольников, которые не могут быть упакованы в плотный трехмерный каркас, поэтому структура гидратов получается рыхлой, а по внешнему виду они напоминают лед или рыхлый снег. Более крупные молекулы способны занять лишь наиболее крупные пустоты в структуре льда, поэтому они образуют гидраты другого состава: $Br_2 \cdot 8H_2O$, $I_2 \cdot 15H_2O$. Молекулы диаметром больше 0,69 нм гидратов не образуют (рис. 1.17).

Значительное количество природного газа в форме газового гидрата содержится на дне Мирового океана или в разрезах осадочных пород. Разработка этих ресурсов в настоящее время только начинается.

Как правило, гидраты могут быть легко разрушены при незначительном повышении температуры или уменьшении давления. На этом свойстве основан перспективный метод опреснения воды с помощью пропана. При повышенном давлении пропан образует твердый гидрат даже при комнатной температуре. Соли, находящиеся в воде, не входят в его состав и остаются в растворе. Твердый гидрат легко отделить от соленой воды. При незначительном нагревании он разлагается на пропан и пресную воду.

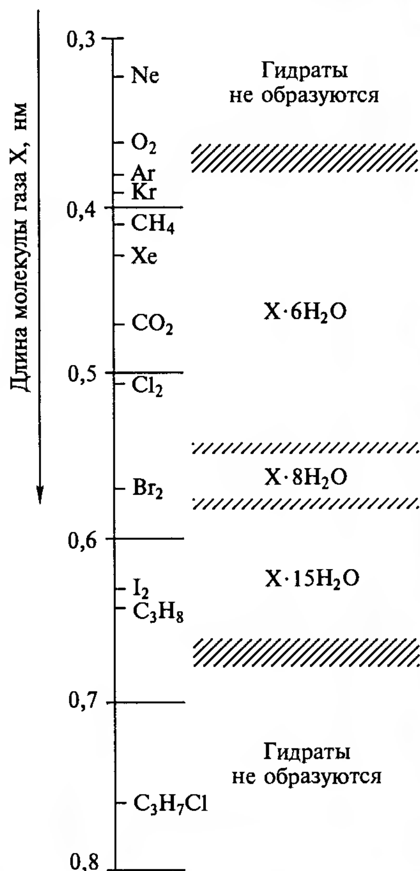
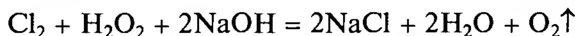
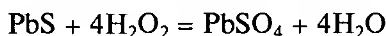


Рис. 1.17. Образование гидратов в зависимости от размера молекул газа

Электродные потенциалы H_2O_2/H_2O (1,776 В) и O_2/H_2O_2 (0,682 В) сильно зависят от pH среды; окислительные свойства наиболее ярко выражены в кислой и нейтральной средах, восстановительные — в щелочной:



$$Cl_2 + H_2O_2 + 2NaOH = 2NaCl + 2H_2O + O_2\uparrow$$



$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

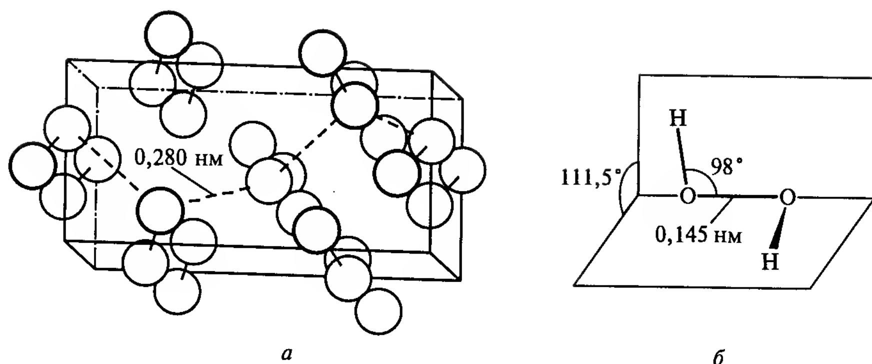
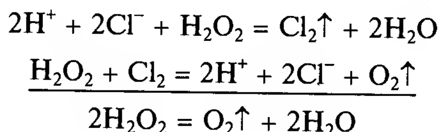


Рис. 1.18. Строение кристалла (*а*) пероксида водорода (атомы H не показаны) и отдельной молекулы H_2O_2 (*б*) в кристалле

Пероксид водорода — соединение неустойчивое — и даже в разбавленных растворах самопроизвольно диспропорционирует. Реакция диспропорционирования катализируется ионами переходных металлов, хлорид-ионами, некоторыми белками.

Каталитическое действие дихромат-ионов основано на образовании неустойчивого пероксохромата, который разлагается на дихромат и кислород. Механизм разложения пероксида в присутствии хлорид-ионов может быть представлен уравнениями

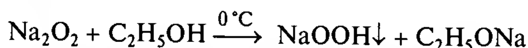


$$2H^+ + 2Cl^- + H_2O_2 = Cl_2\uparrow + 2H_2O$$
$$\underline{H_2O_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^- + O_2\uparrow}$$
$$2H_2O_2 = O_2\uparrow + 2H_2O$$

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, по силе примерно равной иону HPO_4^{2-}. Равновесие $H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OOH^-$ сильно смещено влево ($K = 1{,}78 \cdot 10^{-12}$). Пероксиды металлов и аммония можно рассматривать как соли этой слабой кислоты.

В присутствии щелочи, связывающей ионы гидроксония, константа K возрастает: в щелочном растворе пероксида присутствует заметное количество гидропероксид-ионов.

Твердые гидропероксиды могут быть получены действием этилового спирта на пероксид щелочного металла:

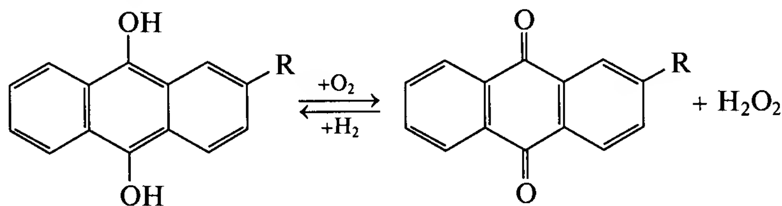


$$Na_2O_2 + C_2H_5OH \xrightarrow{0\,^\circ C} NaOOH\downarrow + C_2H_5ONa$$

Пероксид водорода образует пероксопроизводные при взаимодействии с солями некоторых неорганических кислот, например борной. Образующийся при этом пероксоборат натрия является сильным окислителем.

Пероксосоли (K_2SO_5, $K_2S_2O_8$, K_2CO_4, $K_2C_2O_6$ и др.) подобно пероксиду водорода являются сильными окислителями, так как содержат пероксогруппировку. Получены и некоторые соответствующие им *пероксокислоты*, например моно- и дипероксосерная, пероксоазотная. Все они неустойчивые. Известны и многочисленные органические пероксиды. Многие из них, например пероксид ацетона, являются детонирующими взрывчатыми веществами. Пероксид бензоила служит инициатором радикальных реакций, используется для лечения кожных заболеваний.

В настоящее время основное количество H_2O_2 получают окислением гидроантрахинона кислородом воздуха в органическом растворителе. Образующийся пероксид экстрагируют водой, а образовавшийся антрахинон восстанавливают водородом и вновь вводят в реакцию с кислородом:



В лаборатории раствор H_2O_2 получают, действуя на пероксид бария соляной кислотой. Образовавшийся хлорид бария осаждают в виде сульфата. При замене соляной кислоты на серную $BaSO_4$ осаждается прямо на зернах BaO_2, что замедляет реакцию и существенно снижает выход.

Пероксид водорода используют для отбеливания бумаги, кожи, текстильных материалов, в синтезе высокоэффективных отбеливающих агентов (пероксоборатов, пероксокарбонатов), как окислитель ракетного топлива. Растворы H_2O_2 применяются в качестве дезинфицирующего средства.

Контрольные вопросы

1. В растворе хлорида метиламмония $[CH_3NH_3]^+Cl^-$ в D_2O только половина атомов водорода способна заместиться на дейтерий. Почему?

2. Подкисленный раствор перманганата калия в промывалке, установленной на выходе из аппарата Киппа, обесцвечивается. Чем это можно объяснить?

3. Если пламя горящего водорода направить на кусок льда, то можно обнаружить, что образовавшаяся жидкость вызывает посинение иод-крахмальной бумаги. Дайте объяснение.

4. Гидрид кальция используют в лабораторной практике для восстановления металлов из оксидов. Напишите уравнение реакции восстановления высшего оксида ниобия.

5. Молекулы фтороводорода и аммиака подобно воде способны образовывать прочные водородные связи. В чем принципиальная разница между структурой льда и структурами жидких HF и NH_3?

6. Как объяснить тот факт, что многие минеральные кислоты образуют устойчивые гидраты, например $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $HSbF_6 \cdot H_2O$, $HClO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SiF_6 \cdot H_2O$? Каково их строение?

7. В 6400 л океанской воды содержится примерно 1 л тяжелой воды. Каковы запасы тяжелой воды в Мировом океане (объем Мирового океана $3{,}2 \cdot 10^8$ км^3)?

8. Изобразите структурные формулы анионов следующих пероксосолей: $NaBO_3$, K_2SO_5, $K_2S_2O_8$, K_2CO_4, $K_2C_2O_6$, $KHCO_4$.

Глава 2
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 1-Й ГРУППЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В первую группу Периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят литий $_3Li$, натрий $_{11}Na$, калий $_{19}K$, рубидий $_{37}Rb$, цезий $_{55}Cs$ и франций $_{87}Fr$. Исторически их называют щелочными металлами, поскольку их гидроксиды являются едкими щелочами. Последний элемент группы — франций — радиоактивен и малодоступен для исследования: период полураспада его наиболее долгоживущего изотопа $^{223}_{87}Fr$ составляет 21,8 мин.

Электронная конфигурация и некоторые свойства щелочных металлов представлены в табл. 2.1.

Радиус атомов щелочных металлов $r_{мет}$ возрастает при движении вниз по группе, это характерно для элементов всех главных групп. Относительно малое

Таблица 2.1

Свойства элементов 1-й группы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Заряд ядра Z	3	11	19	37	55	87
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$	$[Rn]7s^1$
Металлический радиус $r_{мет}$, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	0,270
Ионный радиус $r_{ион}$*, нм	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170	0,180
Радиус гидратированного иона $r_{гидр}$, нм	0,340	0,276	0,232	0,228	0,228	—
Энергия ионизации, кДж/моль:						
I_1	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	(380)
I_2	7298	4562	3052	2633	2234	(2100)
Электроотрицательность:						
по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
по Оллреду—Рохову	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

* Для координационного числа 6.

увеличение радиуса при переходе от калия к рубидию и далее к цезию связано с заполнением 3*d*- и 4*d*-подуровней соответственно. Это приводит к уменьшению экранирования ядра и увеличению его эффективного заряда.

Ионные радиусы щелочных металлов существенно меньше металлических, что связано с потерей единственного валентного электрона. Они также закономерно возрастают от Li^+ к Cs^+. Размеры же гидратированных катионов изменяются в противоположном направлении, что объясняется в рамках простейшей электростатической модели. Наименьший по размеру ион Li^+ сильнее других притягивает к себе полярные молекулы воды, образуя наибольшую гидратную оболочку. Расчеты показали, что в растворе катион Li^+ окружен 26 молекулами воды, из которых лишь четыре находятся в первой координационной сфере. Недаром многие соли лития, в том числе хлорид, перхлорат и сульфат, а также гидроксид выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. Хлорид $LiCl \cdot H_2O$ обезвоживается при температуре 95 °С, $LiOH \cdot H_2O$ — при 110 °С, а $LiClO_4 \cdot H_2O$ — лишь при 150 °С. С увеличением ионного радиуса катиона M^+ сила его электростатического взаимодействия с молекулами воды ослабевает, что приводит к уменьшению гидратной оболочки и, следовательно, радиуса

Особенности химии лития. Малый размер атома лития и, как следствие, высокая поверхностная плотность заряда и низкое координационное число делают химию лития отличной от других щелочных металлов. По многим свойствам химия лития оказывается гораздо ближе химии магния.

1. Литий образует устойчивый гидрид LiH ($t_{разл}$ = 850 °С); для сравнения: NaH разлагается при 420 °С, KH — при 400 °С, RbH — при 360 °С, а CsH — при 390 °С.

2. Литий — единственный из щелочных металлов, дающий устойчивый нитрид Li_3N.

3. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2, Li_4C_3.

4. Гидроксид лития при температуре выше 600 °С начинает разлагаться на оксид и воду, в то время как гидроксиды остальных щелочных металлов не разлагаются при нагревании.

5. При сгорании на воздухе литий образует оксид Li_2O.

6. Литий не образует квасцов.

7. Карбонат лития при нагревании (>800 °С) разлагается.

8. Гидроксид, карбонат, ортофосфат и фторид лития малорастворимы в воде.

9. Хлорид, бромид, иодид и перхлорат лития растворимы в этаноле.

10. Литий образует более устойчивые комплексы, чем остальные щелочные металлы.

Во многих соединениях лития химическая связь носит частично ковалентный характер. Например, гидрат гидроксида лития $LiOH \cdot H_2O$ в твердом виде состоит из димеров $Li_2(OH)_2$, связанных в цепочки мостиковыми молекулами воды (рис. 2.1). Сходные димеры преобладают и в пара́х LiOH при 800 °С.

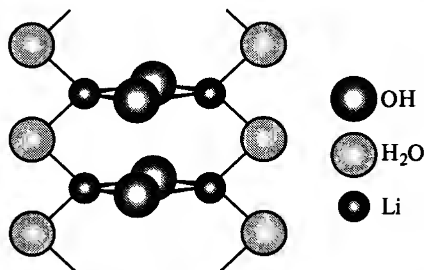


Рис. 2.1. Строение $LiOH \cdot H_2O$

Применение щелочных металлов. Прогнозируемый в XXI в. рост производства лития связан с созданием алюминий-литиевых сплавов, используемых в авиационной и космической технике. Легирование алюминия литием позволяет не только снизить массу, но и увеличить прочность, а также коррозионную стойкость материала. Важной областью использования лития является создание новых источников тока — литиевых аккумуляторов. В зависимости от типа анода литиевые элементы способны создавать напряжение от 1,5 до 3,6 В, что выше,

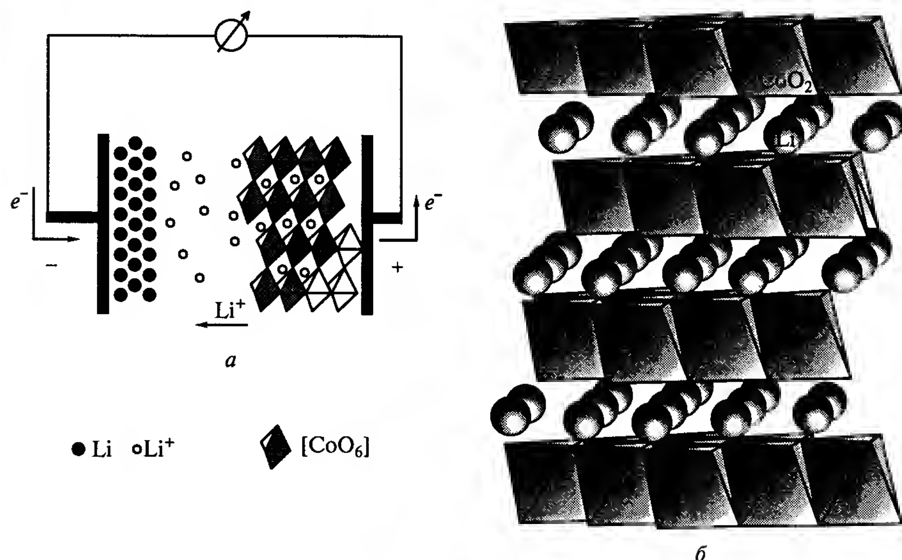


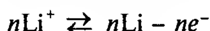
Рис. 2.2. Схема работы литиевого элемента при разрядке (*а*); строение кристалла кобальтита лития (*б*) (ионы лития расположены между слоями, образованными октаэдрами CoO_6)

гидратированного иона $[M(H_2O)_n]$ (где n = 17, 11, 10, 10 для $M^+ = Na^+$, K^+, Rb^+, Cs^+ соответственно).

Единственный электрон на внешнем энергетическом уровне атома щелочного металла слабо связан с ядром, это подтверждают низкие значения энергии ионизации I_1. Атомы щелочных металлов легко ионизируются с образованием ионов M^+, входящих в состав большинства химических соединений этих элементов. Значения I_2 для всех щелочных металлов настолько высоки, что в реально осуществимых условиях ион M^{2+} не образуется. Электроотрицательность щелочных элементов мала, их соединения с наиболее электроотрицательными элементами (галогениды, нитриды и т. п.) являются ионными, во всяком случае в кристаллическом состоянии.

Небольшой ионный радиус и высокая плотность заряда, характерные для иона Li^+, приводят к тому, что соединения лития оказываются близкими по свойствам однотипным соединениям магния (*диагональное сходство*) и в то же время отличаются от соединений других щелочных металлов.

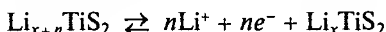
чем у любых других элементов. Простейший литиевый аккумулятор состоит из отрицательного графитового электрода и положительного электрода, содержащего сульфид либо оксид переходного металла, например кобальтит лития (рис. 2.2). В процессе разрядки батареи ионы лития, первоначально находившиеся в пустотах кристаллической решетки кобальтита лития или сульфида титана, диффундируют в направлении отрицательного электрода, где принимают электроны, превращаясь в атомы и располагаясь между слоями в структуре графита:



$$nLi^+ \rightleftarrows nLi - ne^-$$



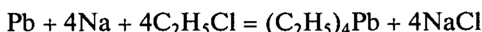
$$Li_{x+n}CoO_2 \rightleftarrows nLi^+ + ne^- + Li_xCoO_2$$



$$Li_{x+n}TiS_2 \rightleftarrows nLi^+ + ne^- + Li_xTiS_2$$

Аккумуляторы такого типа используются в кардиостимуляторах, в портативных компьютерах. Они имеют бóльшую плотность, чем металлгидридные, и работают без подзарядки в полтора раза дольше.

Литий, натрий и жидкие сплавы Na—K применяют в качестве теплоносителей в ядерных реакторах; натрий служит восстановителем при получении калия, титана, циркония и тантала. Значительное количество натрия (примерно одна треть) идет на производство тетраэтилсвинца — добавки, улучшающей детонационную устойчивость бензинов:



$$Pb + 4Na + 4C_2H_5Cl = (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl$$

Соединения натрия (карбонат, сульфит, сульфат, гидроксид) используют в бумажной, химической промышленности, при производстве стекла, а также в металлургии. Соли калия применяют главным образом в виде минеральных удобрений, мировое производство которых (в пересчете на K_2O) возросло от 320 тыс. т в начале XX в. до 30 млн т в конце XX в. Цезий находит применение в фотоэлементах — он обладает самой низкой среди металлов энергией выхода электронов. Рубидиевые фотоэлементы уступают цезиевым по качеству. Иодид цезия используется в сцинтилляционных счетчиках.

2.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Из щелочных элементов наиболее широко распространены в природе натрий (2,27 мас.%) и калий (1,84 мас.%), причем благодаря высокой химической активности они встречаются исключительно в виде соединений. Основными источниками натрия и калия являются каменная соль (практически чистый NaCl), глауберова соль или мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, сильвин KCl, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. В отличие от натрия и калия соединения лития ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$ мас.%), рубидия ($7{,}8 \cdot 10^{-3}$ мас.%) и цезия ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$ мас.%) в природе встречаются значительно реже, поэтому эти элементы относят к числу редких и рассеянных. Хотя по содержанию в земной коре рубидий несколько опережает литий и цезий, он не образует самостоятельных минералов, а сопутствует калию, что объясняется сходством их ионных радиусов. Литий и цезий входят в состав различных силикатов и алюмосиликатов. Важнейшим минералом лития является сподумен $LiAl(SiO_3)_2$.

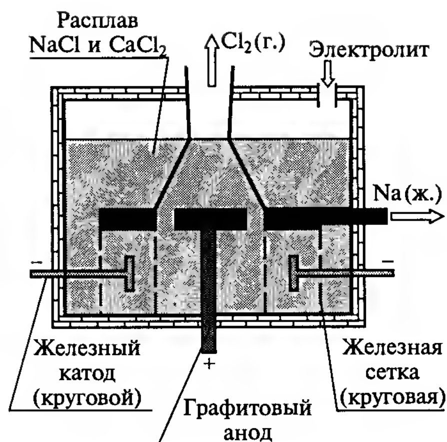
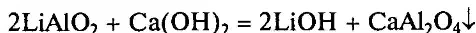


Рис. 2.3. Схема промышленного получения металлического натрия

Все металлы первой группы — сильные восстановители, поэтому их получение требует высоких энергетических затрат. Натрий получают главным образом электролизом расплава NaCl (рис. 2.3). Поскольку чистый NaCl плавится при 800 °С, то для понижения температуры плавления до 580 °С к нему добавляют $CaCl_2$. Конструкция электролизера (наличие диафрагмы, разделяющей анодное и катодное пространство) исключает возможность взаимодействия образующихся в процессе электролиза хлора и натрия. На производство 1 кг натрия расходуется 10 кВт электроэнергии.

Литий получают аналогично натрию из LiCl, образующегося при переработке сподумена.

В промышленности разработано несколько технологических схем переработки сподумена. По одной из них измельченную руду прокаливают с избытком оксида кальция при 1200 °С, а образующийся плав, состоящий главным образом из силиката кальция Ca_2SiO_4, алюмината лития $LiAlO_2$ и непрореагировавшего CaO, обрабатывают водой, при этом протекает следующая реакция:



$$2LiAlO_2 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaAl_2O_4\downarrow$$

При упаривании раствора, полученного после отделения осадка алюмината кальция, выделяются кристаллы гидрата гидроксида лития, из которого затем получают хлорид.

Обнаружение щелочных металлов. Атомы, находящиеся в состоянии одноатомного пара, при тепловом воздействии переходят в возбужденное состояние: валентный электрон с *s*-подуровня переходит на *p*- или *d*-подуровень. Такое состояние крайне неустойчиво, и атом возвращается в основное состояние, испуская квант света определенной длины волны. Если его энергия оказывается в видимой части спектра и имеет высокую интенсивность, этот переход приводит к появлению окраски*.

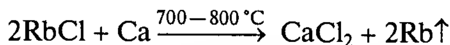
Соли натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет. Пламя представляет собой высокотемпературную плазму, в которой протекают процессы атомизации. Часть ионов натрия на ничтожные доли секунды превращается в атомы: $Na^+ + e^- = Na$. Атомы натрия, находившиеся за счет возбуждения в пламени в состоянии $1s^22s^22p^63p^1$, практически мгновенно переходят в основное состояние $1s^22s^22p^63s^1$, испуская кванты света длиной волны 589,6 и 589,0 нм. Последние соответствуют желтой линии в спектре испускания (переход $3p \rightarrow 3s$). Интенсивность этой линии настолько велика, что она легко заметна невооруженным глазом.

Другие щелочные металлы также легко обнаружить по окрашиванию пламени: литий окрашивает пламя в карминово-красный цвет, калий — в фиолетовый, рубидий и цезий — в розово-фиолетовый. Следует, однако, иметь в виду, что в присутствии натрия их окраска незаметна.

* *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: УРСС, 2002.

Калий и более тяжелые щелочные металлы также могут быть получены электролитически, однако на практике этого не делают из-за их высокой химической активности при повышенной температуре. Поскольку расплавленные щелочные металлы заметно испаряются в вакууме, их можно получать из солей или оксидов восстановлением менее активными (и менее летучими) металлами, коксом или кремнием. Образующийся щелочной металл уходит из сферы реакции в виде пара, что приводит к смещению равновесия вправо. Калий получают в промышленности также действием паров натрия на расплав хлорида или гидроксида калия. При этом образуется сплав Na—K, который разделяют перегонкой.

Рубидий и цезий получают восстановлением хлоридов кальцием:



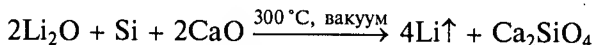
$$2RbCl + Ca \xrightarrow{700-800\,^\circ C} CaCl_2 + 2Rb\uparrow$$

В лаборатории в качестве восстановителя часто используют цирконий, дающий исключительно прочный оксид:

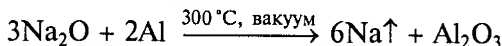


$$2Cs_2CO_3 + Zr \xrightarrow{650\,^\circ C} ZrO_2 + 2CO_2\uparrow + 4Cs\uparrow$$

Восстановительные методы известны и для легких щелочных металлов:



$$2Li_2O + Si + 2CaO \xrightarrow{300\,^\circ C,\ \text{вакуум}} 4Li\uparrow + Ca_2SiO_4$$



$$3Na_2O + 2Al \xrightarrow{300\,^\circ C,\ \text{вакуум}} 6Na\uparrow + Al_2O_3$$

До разработки электролитического процесса натрий получали восстановлением соды углем в закрытых тиглях. Пары металла при этом конденсировались на крышке тигля:



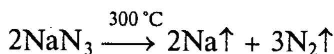
$$Na_2CO_3 + 2C \xrightarrow{t^\circ} 2Na\uparrow + 3CO\uparrow$$

На некоторых предприятиях калий и сейчас получают по методу Грейсхейма: сплавлением фторида калия с карбидом кальция при 1000 °C:



$$2KF + CaC_2 \xrightarrow{t^\circ} CaF_2 + 2C + 2K\uparrow$$

Небольшие количества Na, K, Rb и Cs можно получить термическим разложением их соединений, например азидов:



$$2NaN_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2Na\uparrow + 3N_2\uparrow$$

Литий этим способом получить нельзя из-за высокой устойчивости нитрида Li_3N.

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В свободном виде элементы первой группы представляют собой легкоплавкие серебристо-белые (литий, натрий, калий, рубидий) или золотисто-желтые (цезий) металлы, обладающие высокой мягкостью и пластичностью. Наиболее твердым является литий, остальные щелочные металлы легко режутся ножом и могут быть раскатаны в фольгу. В кристаллическом виде они имеют

Таблица 2.2

Свойства простых веществ и ионов элементов 1-й группы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Энергия атомизации $\Delta H^\circ_{ат}$, кДж/моль (298 К)	161	108	90	82	78
Энергия диссоциации связи М—М в M_2, кДж/моль (298 К)	110	74	55	49	44
$t_{пл}$, °С	180	98	64	40	29
$t_{кип}$, °С	1342	883	759	688	671
Стандартная энтальпия плавления $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж/моль	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1
Стандартная энтальпия гидратации M^+ $\Delta H^\circ_{гидр}$, кДж/моль (298 К)	–519	–404	–321	–296	–271
Стандартная энтропия гидратации M^+ $\Delta S^\circ_{гидр}$, Дж/(К · моль) (298 К)	–140	–110	–70	–70	–60
Стандартная энергия Гиббса гидратации M^+ $\Delta G^\circ_{гидр}$, кДж/моль (298 К)	–477	–371	–300	–275	–253
Стандартный потенциал восстановления $E^\circ(M^+/M)$, В (водный раствор)	–3,04	–2,71	–2,93	–2,98	–3,03
Стандартный потенциал восстановления $E^\circ(M^+/M)$, В (расплав)	–2,10	–2,43	–2,61	–2,74	–2,91
Стандартный потенциал восстановления $E^\circ(M^+/M)$, В (жидкий аммиак)	–2,34	–1,89	–2,04	–2,06	–2,08

объемно-центрированную кристаллическую решетку с металлическим типом химической связи. Наличие в атомах элементов одного валентного электрона, который они предоставляют в общее пользование, обусловливает низкие значения энергии кристаллической решетки и энергии атомизации, металлический блеск, высокую электропроводность, низкие температуры плавления и кипения (табл. 2.2). Так, запаянный в ампулу натрий плавится в кипящей воде ($t_{пл}$ = 98 °С), цезий — от тепла рук ($t_{пл}$ = 28,5 °С), а сплав 22,8 % натрия и 77,2 % калия — при температуре –12 °С. Самый легкий металл — литий, его плотность (0,534 г/см^3) меньше плотности керосина.

В газообразном состоянии щелочные металлы существуют в виде атомов или двухатомных молекул, доля последних в паре уменьшается с ростом температуры (1 % Na_2 при 350 °С). Прочность ковалентной связи в молекулах M_2 понижается от Li к Cs (см. табл. 2.2).

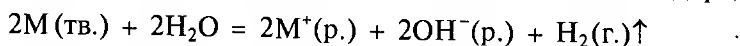
2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Все металлы первой группы химически очень активны, что обусловлено низкими значениями энергий атомизации и ионизации (см. табл. 2.1 и 2.2). Значения стандартных электродных потенциалов $E^\circ(M^+/M)$ отрицательные. Вниз по группе разность суммарных значений энергий процессов атомизации, ионизации и

гидратации нивелируется, что приводит к равенству потенциалов $E°(M^+/M)$ в растворе для лития и цезия.

Аномально низкий стандартный электродный потенциал пары Li^+/Li, не соответствующий его реальной химической активности, является следствием высокой энергии и энтропии гидратации*. Энтальпия $\Delta H(Li^+/Li)$ процесса Li^+(р.) + e^- = Li(тв.) равна взятой с обратным знаком сумме энергий атомизации, ионизации и гидратации. Благодаря высокой энергии гидратации катиона лития ($\Delta H_{гидр}$ = –520 кДж/моль) значение $\Delta H(Li^+/Li)$ оказывается равным –159 кДж/моль, в то время как $\Delta H(Na^+/Na)$ = = –197 кДж/моль. Поскольку Li^+, обладая высокой плотностью заряда, сильно деформирует структуру воды, его энтропия гидратации оказывается существенно выше, чем аналогичная величина для катиона натрия. Это приводит к тому, что $\Delta G°(Li^+/Li) = \Delta H°(Li^+/Li) - T\Delta S°(Li^+/Li) > \Delta G°(Na^+/Na)$, а $E°(Li^+/Li) < E°(Na^+/Na)$ ($\Delta G° = -nE°F$).

Все щелочные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород:



$$2M(тв.) + 2H_2O = 2M^+(р.) + 2OH^-(р.) + H_2(г.)\uparrow$$

Эта экзотермическая реакция протекает очень быстро, натрий часто воспламеняется, а более тяжелые металлы реагируют со взрывом. Относительно низкая активность лития по отношению к воде определяется прежде всего кинетическими, а не термодинамическими причинами: литий наиболее твердый из щелочных металлов и имеет самую высокую температуру плавления, поэтому он медленнее дробится на капли и реагирует спокойнее других щелочных металлов.

Литий, натрий и калий хранят под слоем углеводородного растворителя, чаще всего керосина, для предотвращения реакции с кислородом и водяным паром, однако с ними можно работать на воздухе, соблюдая соответствующие меры предосторожности. Работа с рубидием и цезием требует инертной атмосферы.

Все щелочные металлы легко окисляются кислородом, галогенами, а при нагревании взаимодействуют с водородом, серой, фосфором. С азотом легко реагирует лишь литий. Хотя эта реакция медленно протекает даже при комнатной температуре, обычно ее проводят при 350 °С.

Нитрид лития Li_3N имеет сложную слоистую структуру (рис. 2.4): слои, составленные из ионов N^{3-} и Li^+ в соотношении 1 : 2, чередуются со слоями из ионов Li^+ таким образом, что каждый атом азота оказывается в гексагонально-бипирамидальном (КЧ 8) окружении. В структуре имеются два типа ионов лития: в первом слое КЧ Li^+ равно трем, а во втором — двум. Соединение обладает высокой ионной проводимостью.

При нагревании лития или натрия с углем или ацетиленом образуются ацетилениды M_2C_2. Калий, рубидий и цезий карбидов не образуют, однако способны внедряться между слоями графита, образуя соединения включения типа C_nM (n = 8, 24, 36, 48, 60).

Сплавы щелочных металлов со ртутью называют *амальгамами*. Амальгама натрия (жидкая при малом содержании Na) — удобный восстановитель при проведении синтеза в водном растворе, так как она довольно медленно и спокойно разлагается водой. Обычно амальгаму готовят, постепенно добавляя мелко нарезанный натрий к сухой ртути и осторожно перетирая смесь в ступке.

---

* См.: *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. — М.: Мир, 1985.

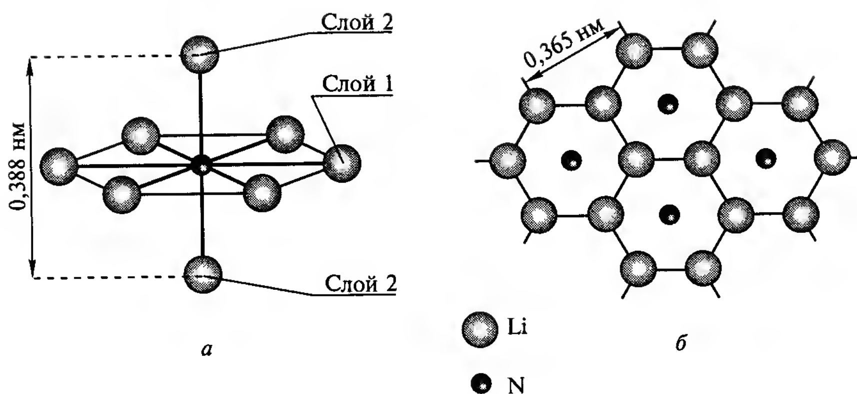
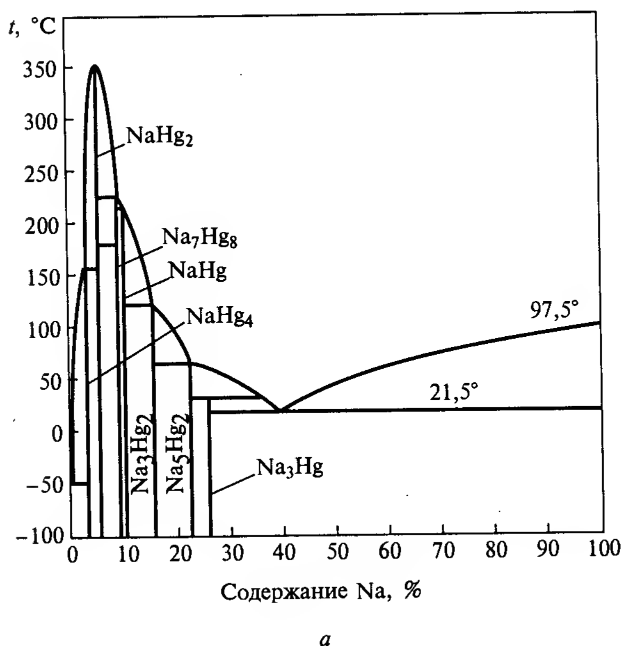


Рис. 2.4. Структура кристаллического нитрида лития:
а — чередующиеся слои ионов N^{3-} (слой 1) и Li^{+} (слой 2); *б* — строение слоя 1 (вид сверху)

В системе Na — Hg (рис. 2.5, *а*) найдено несколько химических соединений (Na_3Hg, NaHg, $NaHg_2$), кристаллическая структура некоторых из них изучена*. $NaHg_2$ (рис. 2.5, *б*) при низких температурах обладает металлической проводимостью, так как содержит свободные электроны: $Na^{+}(Hg_2^0)e^{-}$. При выдерживании смеси натрия с ртутью в соотношении 1 : 1 в запаянной ампуле при 200 °C получают желтые с металлическим блеском



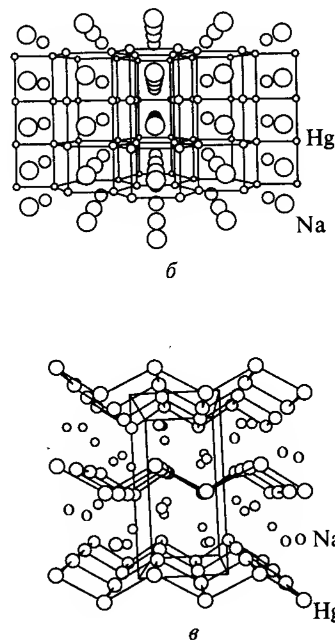


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы Na — Hg (*а*); схема упаковки атомов натрия и ртути в структуре $NaHg_2$ (*б*) и NaHg (*в*)

* *Deiseroth H. J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. V. 558. P. 128; 1991. V. 597. P. 41.

Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке. Щелочные металлы прекрасно растворяются в жидком аммиаке с образованием окрашенных растворов, цвет которых зависит от концентрации. Оказалось, что при растворении щелочных металлов объем раствора увеличивается, а плотность уменьшается, чего не бывает у водных растворов твердых веществ.

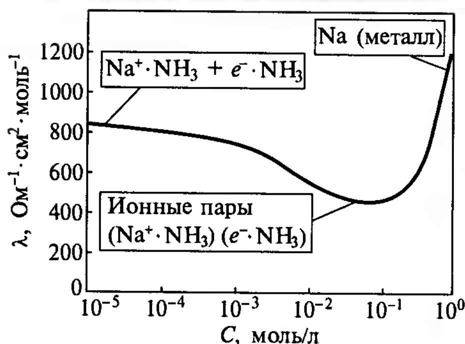


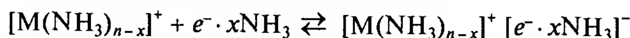
Рис. 2.6. Зависимость молярной электропроводности λ ($\lambda = \sigma/C$) раствора натрия в жидком аммиаке от концентрации C натрия

Разбавленные растворы щелочных металлов в жидком NH_3 содержат сольватированные катионы металла и электроны:



$$nNH_3 + M(тв.) = [M(NH_3)_{n-x}]^+ + e^- \cdot xNH_3$$

Сольватированные электроны придают таким растворам красивый синий цвет, который не зависит от природы щелочного металла. Полоса поглощения света сольватированными электронами находится в ближней инфракрасной области спектра (λ = 1500 нм), но частично попадает и в красную область видимого спектра, что и обусловливает появление синей окраски. Однако эти электроны не могут свободно передвигаться, так как связаны с молекулами NH_3, и поэтому электропроводность σ таких растворов оказывается низкой (менее 10^{-8} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$), что типично для диэлектриков. При более высоких концентрациях металла электропроводность раствора сначала незначительно уменьшается, а затем резко возрастает (до 10^4 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) и приближается к электропроводности металлов (рис. 2.6). Синяя окраска раствора сменяется на бронзовую. Уменьшение электропроводности связывают с образованием в растворе ионных пар:



$$[M(NH_3)_{n-x}]^+ + e^- \cdot xNH_3 \rightleftarrows [M(NH_3)_{n-x}]^+ [e^- \cdot xNH_3]^-$$

последующее увеличение электропроводности — с образованием спин-спаренных электронных пар:



$$e^- \cdot xNH_3 + e^- \cdot xNH_3 \rightleftarrows (e^- \cdot xNH_3)_2$$

Концентрированный раствор лития в жидком NH_3 — самая легкая при обычных условиях жидкость: при 20 °C ее плотность составляет 0,48 г/см^3, что вдвое легче воды, и в то же время это самый легкоплавкий «жидкий металл», он замерзает лишь при температуре сжижения кислорода –183 °C.

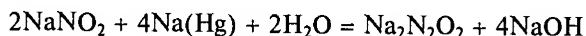
Разбавленные растворы щелочных металлов в жидком NH_3 при температуре кипения NH_3 (–33 °C) и в отсутствие кислорода существуют достаточно долго. Однако они метастабильны и при хранении распадаются:



$$Na^+ \cdot NH_3 + e^- \cdot NH_3 = NaNH_2 \cdot NH_3 + {}^1\!/_2 H_2\uparrow$$

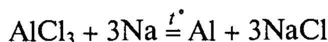
кристаллы NaHg. В них атомы натрия находятся между зигзагообразными цепями из атомов ртути, упакованными в слои (рис. 2.5, *в*).

Амальгама натрия находит широкое применение в лабораторной практике в качестве восстановителя. Ее используют, например, для получения гипонитритов — солей неустойчивой азотноватистой кислоты:



$$2NaNO_2 + 4Na(Hg) + 2H_2O = Na_2N_2O_2 + 4NaOH$$

Щелочные металлы могут восстанавливать другие металлы из их оксидов и галогенидов. Взаимодействие хлорида алюминия с натрием:



$$AlCl_3 + 3Na \overset{t^\circ}{=} Al + 3NaCl$$

использовалось еще в XIX в. для получения алюминия.

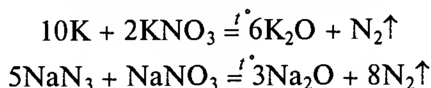
Щелочные металлы активно реагируют с кислотами, но так как эти реакции протекают очень бурно, то они не имеют практического значения, поскольку соответствующие соли гораздо проще получать нейтрализацией гидроксидов.

2.5. СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

Состав продуктов, образующихся при сгорании щелочных металлов на воздухе или в кислороде, зависит от природы металла. Так, литий образует оксид Li_2O, натрий — пероксид Na_2O_2, калий, рубидий и цезий — супероксиды (надпероксиды) KO_2, RbO_2, CsO_2.

Все эти вещества имеют ионную кристаллическую решетку. Пероксиды содержат диамагнитный ион $[O_2]^{2-}$, а супероксиды — парамагнитный $[O_2]^-$.

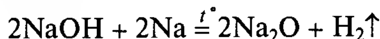
Оксиды M_2O образуются при термическом разложении пероксидов или супероксидов в вакууме или инертной атмосфере, при взаимодействии щелочного металла или его азида с нитратом или нитритом:



$$10K + 2KNO_3 \overset{t^\circ}{=} 6K_2O + N_2\uparrow$$

$$5NaN_3 + NaNO_3 \overset{t^\circ}{=} 3Na_2O + 8N_2\uparrow$$

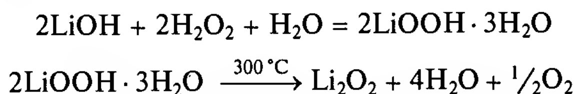
Их можно получить также путем дозированного окисления металлов, однако в этом случае конечный продукт будет содержать примеси. Цвет оксида изменяется от белого (Li_2O и Na_2O) к желтому (K_2O, Rb_2O) и оранжевому (Cs_2O). Удобным способом получения оксида натрия является взаимодействие натрия с расплавленным едким натром:



$$2NaOH + 2Na \overset{t^\circ}{=} 2Na_2O + H_2\uparrow$$

Образующийся белый порошок оксида Na_2O возгоняется.

Пероксид лития получают по реакции пероксида водорода со спиртовым раствором LiOH. Образующийся гидрат гидропероксида лития разрушают нагреванием в вакууме:



$$2LiOH + 2H_2O_2 + H_2O = 2LiOOH \cdot 3H_2O$$

$$2LiOOH \cdot 3H_2O \xrightarrow{300\,^\circ C} Li_2O_2 + 4H_2O + {}^1\!/_2O_2$$

При температуре выше 350 °С пероксид лития распадается на оксид и воду.

Чистый пероксид натрия бесцветен, однако даже небольшая примесь NaO_2 придает ему желтую окраску.

Известны гидропероксиды состава MOOH, образующиеся при взаимодействии пероксида щелочного металла с абсолютным этиловым спиртом на холоду (разд. 1.8). Получен также гидропероксид аммония NH_4OOH, выделяющийся в виде белого осадка при пропускании сухого аммиака через крепкий раствор перекиси водорода*.

---

* *Vannerberg N. G.* // Progr. Inorg. Chem. 1962. V. 4. P. 125.

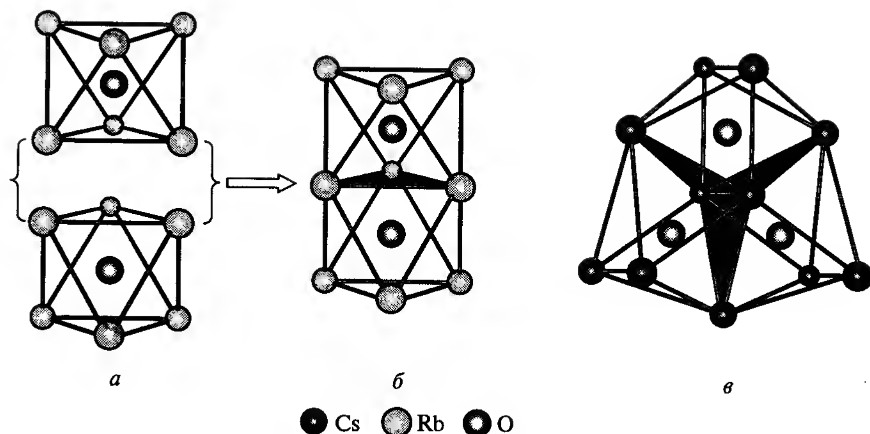


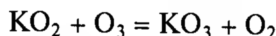
Рис. 2.7. Структуры субоксидов:
а — RbO_6; *б* — Rb_9O_2; *в* — $Cs_{11}O_3$

При частичном окислении тяжелых щелочных металлов Rb и Cs при пониженных температурах образуются субоксиды Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_7O, $Cs_{11}O_3$. Их структура состоит из связанных общими гранями октаэдров M_6 (рис. 2.7), в центре которых находятся ионы кислорода. Чтобы правильно отразить степень окисления металла в субоксиде, можно, например, записать формулу Rb_6O в виде $(Rb^+)_6(O^{2-})4e^-$, подчеркивая тем самым наличие в соединении свободных электронов.

Для всех щелочных металлов и аммония получены озониды MO_3, в состав которых входит парамагнитный ион $[O_3]^-$. Солеобразные KO_3, RbO_3, CsO_3 получают действием озона на пероксиды, супероксиды или гидроксиды:



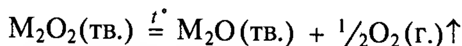
$$3KOH(\text{тв.}) + 2O_3 = 2KO_3 + KOH \cdot H_2O + {}^1\!/_2O_2\uparrow$$



$$KO_2 + O_3 = KO_3 + O_2$$

Образующийся озонид экстрагируют жидким аммиаком. Все озониды представляют собой оранжево-красные кристаллические вещества. Они чрезвычайно взрывоопасны и неустойчивы (KO_3 разлагается при 20 °C за 11 дней).

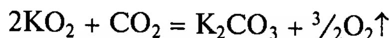
Пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных металлов при нагревании разлагаются:



$$M_2O_2(\text{тв.}) \overset{t^\circ}{=} M_2O(\text{тв.}) + {}^1\!/_2O_2(\text{г.})\uparrow$$

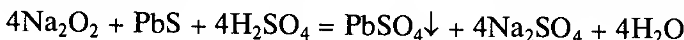
Их термическая устойчивость увеличивается с ростом радиуса катиона.

При взаимодействии пероксидов и надпероксидов с углекислым газом происходит выделение кислорода, что используют для регенерации воздуха в замкнутых помещениях:



$$2KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + {}^3\!/_2O_2\uparrow$$

Пероксиды, надпероксиды и озониды являются сильными окислителями:

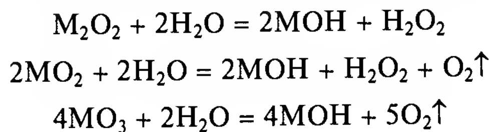


$$4Na_2O_2 + PbS + 4H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$$



$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

В присутствии воды они разлагаются по следующим схемам:



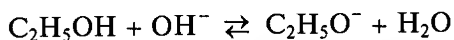
$$M_2O_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$$

$$4MO_3 + 2H_2O = 4MOH + 5O_2\uparrow$$

2.6. ГИДРОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 1-Й ГРУППЫ

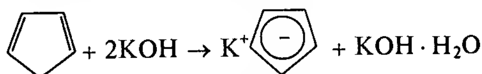
Гидроксиды элементов первой группы (табл. 2.3) являются сильными основаниями. Они представляют собой бесцветные гигроскопичные вещества, легко расплывающиеся на воздухе и постепенно превращающиеся в карбонаты. Гидроксиды щелочных металлов прекрасно растворимы в воде, хорошо растворимы в этаноле (растворимость значительно возрастает от LiOH к CsOH). Спиртовые растворы являются сильными основаниями, так как в них присутствуют этилат-ионы:



$$C_2H_5OH + OH^- \rightleftarrows C_2H_5O^- + H_2O$$

Растворение гидроксидов в воде сопровождается выделением большого количества теплоты из-за высокой энергии гидратации. Все едкие щелочи образуют устойчивые гидраты, некоторые из них выделены в твердом виде (рис. 2.8).

Тенденция к образованию в водных растворах устойчивых гидратов настолько велика, что делает благоприятным процессы депротонирования некоторых очень слабых кислот, например циклопентадиена C_5H_6 (pK_a 16):



Образующаяся калиевая соль используется для приготовления циклопентадиенильных комплексов многих металлов.

Гидроксиды элементов первой группы образуют различные полиморфные модификации. Для KOH известна высокотемпературная модификация, построенная по типу NaCl, где позиции хлорид-иона занимает ион OH^-, за счет

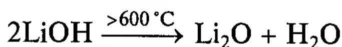
Таблица 2.3

Свойства гидроксидов щелочных металлов

Гидроксид	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Растворимость в воде, г/100 г H_2O		ΔH_f°, кДж/моль
			15 °C	100 °C	
LiOH	473	924*	12	18	–484,7
NaOH	323	1378	42	337	–426,3
KOH	405	1320	107	179	–424,7
RbOH	385		180	980	–418,4
CsOH	343		386	Очень высокая	–417,1

* Разлагается.

свободного вращения принимающий форму сферы. Гидроксиды натрия, калия, рубидия и цезия плавятся без разложения, в то время как LiOH при прокаливании выделяет воду*:



$$2LiOH \xrightarrow{>600\,^{\circ}C} Li_2O + H_2O$$

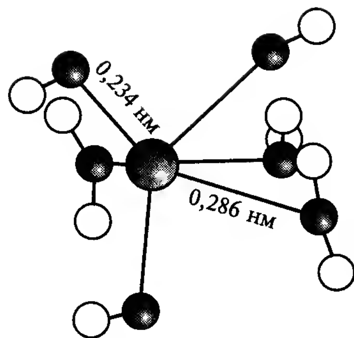
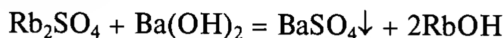


Рис. 2.8. Координационное окружение иона натрия в структуре $NaOH \cdot H_2O$

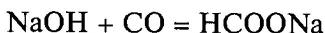
Среди гидроксидов металлов первой группы наибольшее промышленное применение имеет гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода). Его получают в больших количествах путем электролиза раствора хлорида натрия с инертным анодом и диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространство. Для получения чистой щелочи используют ртутный анод. При этом атомы натрия, образующиеся при восстановлении ионов Na^+, связываются в амальгаму, которую затем разрушают водой, выделяя гидроксид натрия. Для обезвоживания (удаления гидратной воды) щелочь расплавляют, затем гранулируют, выливая тонкой струей на железные листы.

Гидроксиды рубидия и цезия удобнее получать из солей при помощи обменных реакций, например:



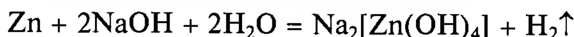
$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2RbOH$$

Взаимодействие гидроксидов щелочных металлов с кислотами и кислотными оксидами приводит к образованию солей. Практически важным является образование формиата натрия при взаимодействии угарного газа с расплавом едкого натра:



$$NaOH + CO = HCOONa$$

Гидроксиды щелочных металлов являются довольно активными реагентами. Так, при нагревании с щелочами многие неметаллы диспропорционируют: P_4 — на PH_3 и $H_2PO_2^-$, S_8 — на S^{2-} и смесь серасодержащих оксоанионов, Cl_2 — на Cl^- и OCl^- (или ClO_3^-) в зависимости от температуры. Неметаллы (Si, As), не образующие устойчивых гидридов, и некоторые металлы (Zn, Be, Al) реагируют с растворами щелочей с выделением водорода:



$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

2.7. СОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ 1-Й ГРУППЫ

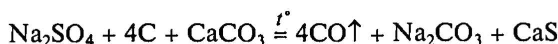
Большинство солей элементов первой группы хорошо растворимы в воде, но (за исключением солей лития) практически нерастворимы в неводных растворителях. Малой растворимостью в воде обладают соли лития с небольшими анионами (LiF, Li_2CO_3, Li_2SiO_3, Li_3PO_4), а также соли K^+, Rb^+ и Cs^+ с крупными анионами: гидротартраты $MHC_4H_4O_6$, хлораты $MClO_3$, перхлораты $MClO_4$, гексахлоро-

* Реакция начинается примерно при 600 °С. Давление паров воды становится равным атмосферному при 930°С.

платинаты $M_2[PtCl_6]$, соли фосфорномолибденовой $M_3[PMo_{12}O_{40}]$ и кремневольфрамовой $M_4[SiW_{12}O_{40}]$ кислот. Из солей натрия низкой растворимостью обладают только гексагидроксоантимонат $Na[Sb(OH)_6]$, магний- и цинкуранилацетат $NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$ (M = Mg, Zn). Одной из причин низкой растворимости этих солей является высокая энергия кристаллической решетки, что достигается при структурном соответствии (близости размеров) катиона и аниона.

Термическая устойчивость солей кислородных кислот (карбонатов, сульфатов, фосфатов) возрастает вниз по подгруппе, изменяясь симбатно росту радиуса и усилению степени ионности связи. Свойства солей будут описаны в главах, посвященных соответствующим кислотам. Здесь же мы рассмотрим только карбонаты натрия, имеющие большое практическое значение. Средний карбонат натрия (кальцинированная сода) используется в химическом, стекольном и бумажном производстве, гидрокарбонат $NaHCO_3$ (пищевая сода) применяется при приготовлении пищи и в медицине.

Хотя сода встречается в природе в виде минерала троны $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, уже в XVIII в. возникла необходимость ее дополнительного производства. Первый промышленный способ был разработан Лебланом в 1791 г. Он заключается в прокаливании при температуре 1000 °C обезвоженного мирабилита с углем и известняком:



$$Na_2SO_4 + 4C + CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} 4CO\uparrow + Na_2CO_3 + CaS$$

При обработке плава горячей водой сульфид кальция гидролизуется, образуя сероводород и малорастворимый гидроксид кальция, а сода остается в растворе.

В настоящее время соду производят по методу Сольве, основанному на низкой растворимости гидрокарбоната натрия в концентрированных солевых растворах. В водно-аммиачный насыщенный хлоридом натрия раствор пропускают углекислый газ, при этом образующийся $NaHCO_3$, как менее растворимый в

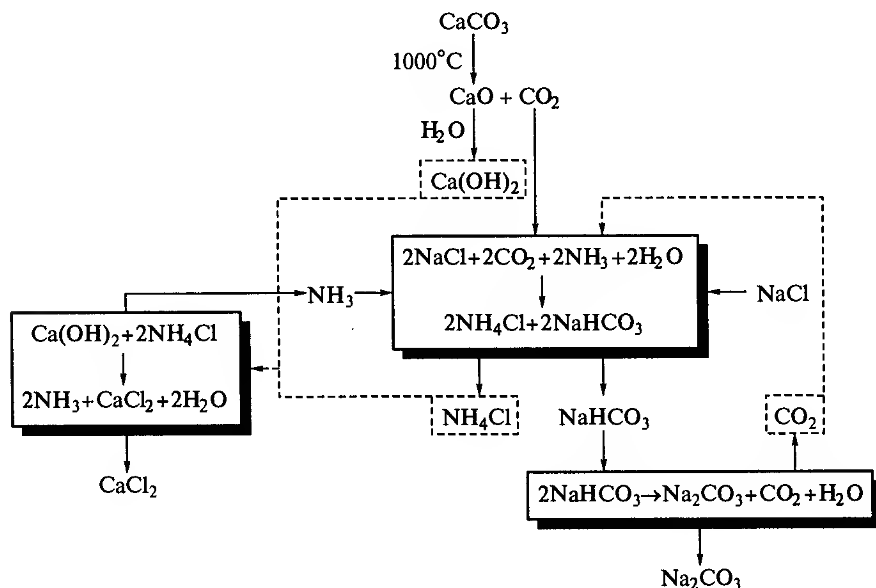


Рис. 2.9. Схема получения $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 (метод Сольве)

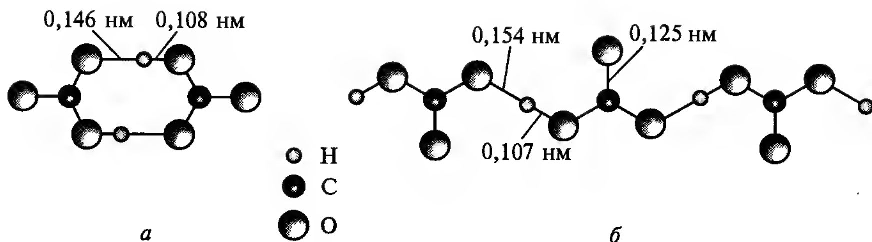


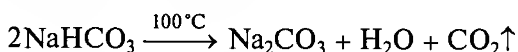
Рис. 2.10. Структуры гидрокарбонатов:
а — $NaHCO_3$; *б* — $KHCO_3$

этих условиях (растворимость $NaHCO_3$ при 15 °С: 8,09 г в 100 г воды и 1,51 г в 100 г насыщенного раствора NH_4Cl), выпадает в осадок:



$$NaCl + H_2O + CO_2 + NH_3 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Схема процесса показана на рис. 2.9. Для получения Na_2CO_3 выделенный гидрокарбонат прокаливают (кальцинируют):



$$2NaHCO_3 \xrightarrow{100\,°C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Мировое производство соды составляет около 30 млн т в год.

Из фильтрата, оставшегося после отделения гидрокарбоната, действием гашеной извести регенерируют аммиак. Единственным отходом производства является хлорид кальция, утилизация которого представляет серьезную экологическую проблему. Попытка использовать хлорид кальция для борьбы с гололедицей приводит к засаливанию почвы и угнетению растительного покрова. Сейчас для устранения обледенения предложено использовать экологически более чистый ацетат аммония.

Метод Сольве нельзя использовать для получения $KHCO_3$ из-за его значительно большей растворимости (22,7 г в 100 г воды при 0 °С), поэтому K_2CO_3 (поташ) получают другими способами, в основном как побочный продукт переработки нефелиновых руд на глинозем.

Интересно, что еще в начале XX в. во Франции был запатентован метод производства поташа по схеме Сольве, но с заменой аммиака на триметиламин. Растворимость хлорида триметиламмония во много раз превосходит растворимость NH_4Cl, поэтому при концентрировании раствора удается выделить значительное количество гидрокарбоната калия. Широкого применения метод не нашел из-за высокой стоимости триметиламина.

Различная растворимость в воде гидрокарбонатов натрия и калия связана с особенностями их строения. Для обоих соединений характерно наличие водородных связей между анионами, однако в $NaHCO_3$ они связывают гидрокарбонат-ионы в димеры, а в $KHCO_3$ — в бесконечные цепи (рис. 2.10).

2.8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 1-Й ГРУППЫ

В разбавленных водных растворах катионы щелочных металлов существуют в форме аквакомплексов. Они особенно устойчивы для лития, что связано с его малым радиусом и значительной долей ковалентности связи. Соли натрия также

Криптаты. Алкалиды и электриды. В последние годы большое внимание уделяется *криптатам* — комплексам щелочных металлов с N-, O-донорными полициклическими лигандами (*криптандами*)*. На рис. 2.11, *а* показана структура бициклического криптанда 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]-гексакозана; его краткое название — криптанд-222 (цифры 222 указывают число донорных атомов кислорода в каждой из трех цепей). Размер полости (радиус 0,14 нм) этого криптанда соответствует радиусу иона калия (табл. 2.1). По сравнению с краун-эфирами криптанды более эффективно окружают катион метал-

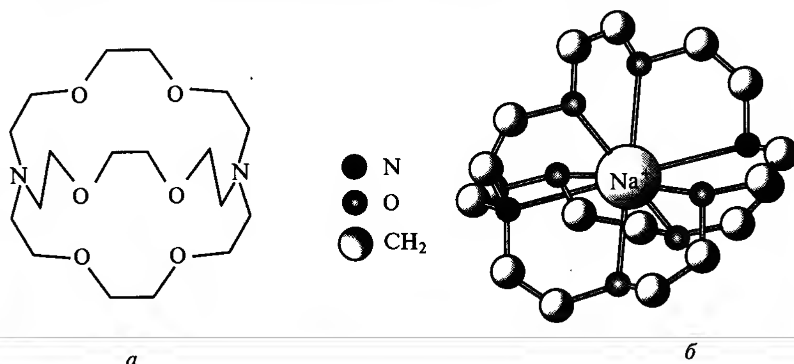


Рис. 2.11. Строение криптанда-222 (*а*) и катиона в структуре алкалида $[Na(криптанд\text{-}222)]^+Na^-$ (*б*)**

часто кристаллизуются в виде гидратов, например $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристаллическая сода), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит или глауберова соль) (рис. 2.12). Кристаллическая структура $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ образована октаэдрами $[Na(H_2O)_6]^+$ (атомы натрия располагаются в центре октаэдров), объединенными общими ребрами в цепи $[Na(H_2O)_4]_n^{n+}$. Две молекулы воды являются внешнесферными. Таким образом, состав глауберовой соли правильнее записывать в виде $[Na(H_2O)_4]_2SO_4 \cdot 2H_2O$*.

Гидрат поваренной соли $NaCl \cdot 2H_2O$ устойчив при температуре ниже 0,2 °С. Для тяжелых щелочных металлов гидраты не столь характерны.

Известны аммиачные комплексы, например $[Li(NH_3)_4]^+$ и $[Na(NH_3)_4]^+$, устойчивость которых падает от Li^+ к Na^+ в соответствии с ростом радиуса и ослаблением ион-дипольного взаимодействия. Синтез этих соединений проводят в неводных средах.

С полидентатными лигандами (например, с $[P_2O_7]^{4-}$ и анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты Q^{4-}) устойчивость комплексов также уменьшается в ряду: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

В настоящее время получено большое число комплексных соединений щелочных металлов с краун-эфирами — циклическими полиэфирами. В комплексе с 18-краун-6 (18 — общее число атомов углерода и кислорода в цикле; 6 — число

* *Rubens H. W., Templeton D. H., Rosenstein R. D., Olovsson I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 820.

ла, проявляя при этом бо́льшую избирательность (селективность). Другие криптанды (-211, -221), имеющие радиус полости 0,08 и 0,11 нм, образуют наиболее прочные комплексы соответственно с Li^+ и Na^+ (см. $r_{ион}$ в табл. 2.1). Криптанды часто используют для выделения неустойчивых соединений, например озонида лития в виде комплекса [Li(криптанд-211)][O_3]. Криптаты натрия и калия являются хорошими моделями биологических материалов для изучения транспорта ионов Na^+ и K^+ через клеточные мембраны.

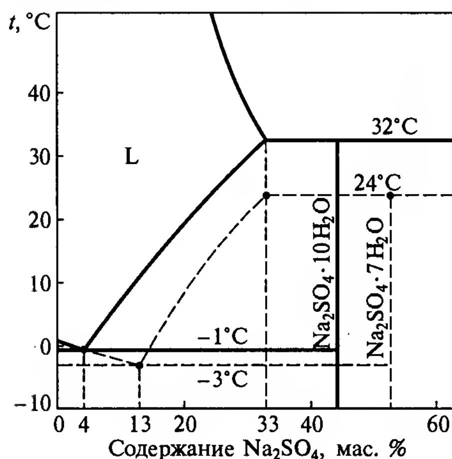
Щелочные металлы образуют ярко-окрашенные растворы не только в жидком аммиаке, но и в других донорных растворителях, таких как амины или эфиры (тетрагидрофуран). Однако эти растворители в отличие от NH_3 гораздо хуже сольватируют электроны, поэтому они восстанавливают щелочной металл до аниона — алкалида:



$$M + e^- \cdot solv = M^- \cdot solv$$

Ионы M^- удалось стабилизировать в *алкалидах* — соединениях с криптандами, например [Na(криптанд-222)]$^+$$Na^-$ (рис. 2.11, *б*). Это соединение имеет ионную структуру, которую можно рассматривать как плотнейшую упаковку комплексных катионов, в пустотах которой расположены анионы натрия. При высокой концентрации криптанда образуются *электриды****** — в их структуре в пустотах катионной подрешетки находятся сольватированные электроны.

* *Lehn J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27. P. 89.
** *Tehan F. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7203.
*** *Dye J. L.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 3816.



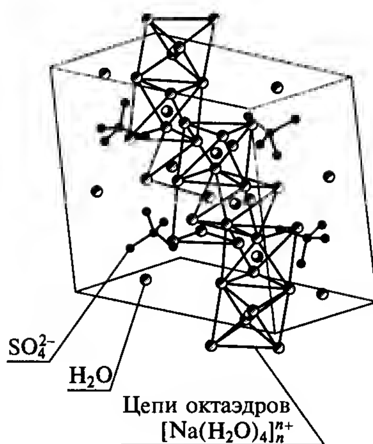


Рис. 2.12. Фазовая диаграмма системы Na_2SO_4—H_2O (L — жидкая фаза) (*а*); кристаллическая структура $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (*б*)

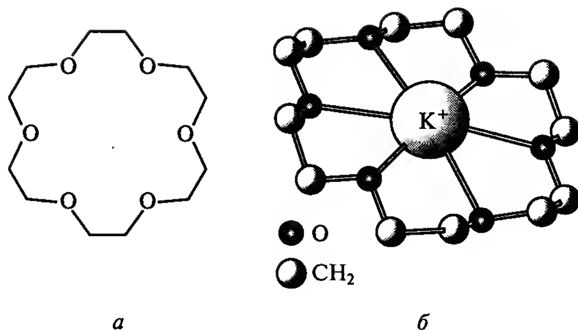
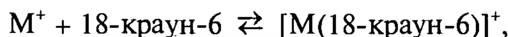


Рис. 2.13. Строение макроциклического полиэфира 18-краун-6 (*а*) и катиона $[K(18\text{-краун-}6)]^+$(*б*)

Биологическая роль щелочных металлов. Натрий и калий относятся к числу важнейших биоэлементов. В живых организмах они находятся исключительно в виде ионов. В организме человека в среднем содержится 170 г калия и 90 г натрия. Калий сосредоточен в клетках, а натрий — в межклеточных жидкостях. Так, концентрация ионов K^+ внутри клетки примерно в 35 раз выше, чем вне ее, а содержание Na^+ — в 15 раз ниже. Ионы K^+ и Na^+ участвуют в передаче нервных импульсов, работе мышц, способствуют поддержанию постоянного объема воды в организме. Натриевые соли с физиологически активными анионами (NaI, Na_2SO_4, NaBr, NaF, $NaHCO_3$) нередко используют в качестве лекарств, так как ионы натрия безвредны для организма даже в повышенных концентрациях. Ежедневно с пищей мы потребляем около 5 г натрия в основном в виде поваренной соли. Это в несколько раз превышает истинную потребность организма в этом соединении. Избыточное потребление поваренной соли вызывает гипертоническую болезнь. Избыток ионов калия угнетает сердечную деятельность, поэтому прием препаратов калия необходимо строго контролировать.

Для промывания ран, слизистой оболочки носа, глаз используют физиологический раствор (0,9 % NaCl), имеющий осмотическое давление, равное осмотическому давлению крови.

атомов кислорода в цикле) (рис. 2.13, *а*) ион K^+ координирован шестью атомами кислорода (рис. 2.13, *б*). Размер «полости» внутри кольца (радиус 0,14 нм) этого краун-эфира близок к размеру иона калия (радиус 0,138 нм). Константы образования комплексов $[M(18\text{-краун-}6)]^+$:



$$M^+ + 18\text{-краун-}6 \rightleftarrows [M(18\text{-краун-}6)]^+,$$

измеренные в ацетоне, уменьшаются в ряду: $K^+ > Rb^+ > Cs^+ \approx Na^+ > Li^+$. Поскольку полости различных краун-эфиров отличаются по размеру, то для каждого щелочного металла можно подобрать краун-эфир с близким размером полости. Это позволяет избирательно связывать те или иные ионы.

Комплексы ионов щелочных металлов с краун-эфирами имеют достаточно большие размеры и являются гидрофобными, поэтому образуемые ими соли, несмотря на ионный характер связи, растворимы в органических растворителях. Например, перманганат калия образует с 18-краун-6 комплекс [K(18-кра-

ун-6)][MnO_4], который хорошо растворим в бензоле. Этим часто пользуются в препаративной органической химии.

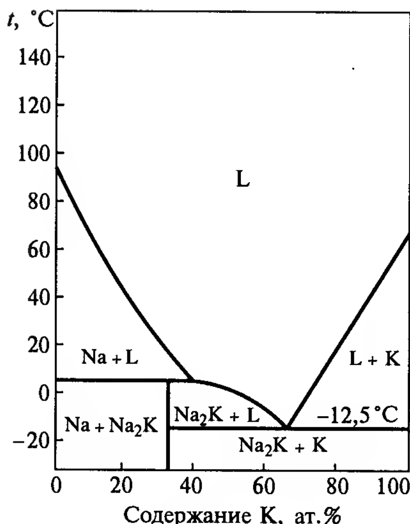


Рис. 2.14. Фазовая диаграмма системы Na — K

Контрольные вопросы

1. Как изменяется теплота гидратации ионов щелочных металлов? Почему?

2. Объясните особенности магнитного поведения пероксидов и супероксидов щелочных металлов с позиций метода молекулярных орбиталей.

3. Укажите, как изменяются в ряду элементов Li — Na — K — Rb — Cs радиусы газообразных катионов, радиусы гидратированных катионов, первые потенциалы ионизации, стандартные электродные потенциалы в водном растворе, стандартные электродные потенциалы в газовой фазе.

4. Перспективным способом получения лития является прямое восстановление сподумена алюминием. Почему выход лития значительно возрастает в присутствии известняка? Напишите уравнение реакции. Укажите, какие примеси может содержать металл, полученный таким способом?

5. Вычислите энергию кристаллической решетки NaCl, если известно, что стандартная энтальпия образования NaCl(тв.) –411,1 кДж/моль, энергия диссоциации Cl_2(г.) 242,6 кДж/моль, энергия атомизации натрия 108,3 кДж/моль, энергия сродства к электрону хлора –351,0 кДж/моль, энергия ионизации натрия 495,8 кДж/моль.

6. В прошлом гидроксид натрия получали каустификацией соды — кипячением соды с гашеной известью. Рассчитайте, какую максимальную концентрацию щелочи можно получить в предположении, что кипячение не приводит к испарению воды (произведение растворимости $CaCO_3$ $4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $Ca(OH)_2$ $5{,}5 \cdot 10^{-6}$).

7. Объясните, почему термическая устойчивость гидридов, оксидов и нитридов щелочных металлов убывает вниз по группе, а устойчивость пероксидов, надпероксидов, озонидов и карбонатов при этом возрастает.

8. Почему натриевая селитра более гигроскопична, чем калийная?

9. Изучите диаграмму системы Na_2SO_4 — H_2O (рис. 2.11, *а*). Какая соль будет выделяться: (1) при кипячении насыщенного раствора Na_2SO_4; (2) при медленном испарении воды при комнатной температуре; (3) при охлаждении до 0 °C раствора, насыщенного при 32 °C; (4) при внесении затравки глауберовой соли в раствор, насыщенный при 32 °C? (С описанием фазовой диаграммы можно познакомиться в книге *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1999. — С. 169.)

10. Изучите диаграмму системы Na — K (рис. 2.14). К какому типу она относится? В каком диапазоне концентраций сплав является жидким при 20 °C? Постройте кривую охлаждения расплава, содержащего 80 ат. % калия.

Глава 3
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 2-Й ГРУППЫ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Во вторую группу Периодической системы элементов входят бериллий $_4Be$, магний $_{12}Mg$ и четыре *щелочноземельных металла* (ЩЗМ): кальций $_{20}Ca$, стронций $_{38}Sr$, барий $_{56}Ba$ и радий $_{88}Ra$, оксиды которых, раньше называемые «землями», при взаимодействии с водой образуют щелочи. Радий — радиоактивный элемент, образующийся при распаде изотопа ^{238}U (^{226}Ra, α-распад, период полураспада примерно 1 600 лет).

Электронная конфигурация и некоторые свойства элементов второй группы приведены в табл. 3.1.

По электронному строению атомов элементы второй группы близки щелочным металлам. Они имеют конфигурацию благородного газа, дополненную

Таблица 3.1

Свойства элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Заряд ядра Z	4	12	20	38	56	88
Электронная конфигурация в основном состоянии	[He]$2s^2$	[Ne]$3s^2$	[Ar]$4s^2$	[Kr]$5s^2$	[Xe]$6s^2$	[Rn]$7s^2$
Металлический радиус $r_{мет}$*, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,217	0,223
Ионный радиус $r_{ион}$**, нм	0,027	0,72	0,100	0,126	0,142	0,148
Энергия ионизации, кДж/моль:						
I_1	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8	509,3
I_2	1 757	1 451	1 145	1 064	965	979
I_3	14 850	7 733	4 912	4 138	3 619	3 300
Электроотрицательность:						
по Полингу	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
по Оллреду—Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97

* Для КЧ 12.

** Для Be^{2+} КЧ 4, для других M^{2+} КЧ 6.

Академик А. В. Новоселова (1900 — 1986)

«С 1925 года А. В. Новоселова занималась исследованием бериллия, его свойств, строения и условий образования сульфата, нитрата, хлорида, фторида бериллия и его комплексов, имеющих важное значение в процессах извлечения бериллия из руд и получения чистых соединений. За цикл исследований в области химии редких элементов в 1948 году А. В. Новоселовой была присуждена Государственная премия СССР»*.



* Бибиблиография ученых СССР. Серия химических наук. — М.: Наука, 1987. — Вып. 7. — С. 8

двумя *s*-электронами на внешнем уровне. В то же время от элементов первой группы они отличаются более высокими значениями энергии ионизации, убывающими в ряду Be — Mg — Ca — Sr — Ba. Эта тенденция нарушается при переходе от бария к радию: повышение I_1 и I_2 для Ra по сравнению с Ba объясняется эффектом инертной $6s^2$-пары (см. разд. 4.1).

Следует отметить, что в то время как для щелочных металлов характерна значительная разница между I_1 и I_2, для элементов второй группы подобный скачок наблюдается между I_2 и I_3. Именно поэтому щелочные металлы в сложных веществах проявляют только степень окисления +1, а элементы второй группы +2. Наличие единственной положительной степени окисления и невозможность восстановления ионов M^{2+} в водной среде придает большое сходство всем металлам *s*-блока.

В случае бериллия большая разница между I_1 и I_2 позволяет предположить возможность получения соединений Be(I). Действительно, исследование процессов испарения бериллия в вакууме в тиглях из оксида бериллия BeO подтвердило образование летучего оксида Be_2O в результате сопропорционирования $BeO + Be = Be_2O$.

Изменение свойств по группе следует общим закономерностям, рассмотренным на примере щелочных металлов. Элемент второго периода бериллий, подобно элементу первой группы литию, значительно отличается по своим свойствам от других элементов второй группы. Так, ион Be^{2+} благодаря чрезвычайно малому ионному радиусу (0,027 нм), высокой плотности заряда, большим значениям энергий атомизации и ионизации оказывается устойчивым лишь в газовой фазе при высоких температурах. Поэтому химическая связь в бинарных соединениях бериллия даже с наиболее электроотрицательными элементами (BeO, BeF_2) обладает высокой долей ковалентности. Химия водных растворов бериллия также имеет свою специфику: в первой координационной сфере бериллия могут находиться лишь четыре лиганда ($[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Be(OH)_4]^{2-}$), что связано с малым ионным радиусом металла и отсутствием *d*-орбиталей.

Щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra) образуют единое семейство элементов, в пределах которого некоторые свойства (энергия гидратации, растворимость и термическая устойчивость солей) меняются монотонно с увеличением ионного радиуса, а многие их соединения являются изоморфными.

Для ЩЗМ характерно образование ионных связей и высокие координационные числа: 6, 7, 8 — для кальция, стронция, бария соответственно.

Магний занимает промежуточное положение, так как, с одной стороны, во многом похож на щелочноземельные металлы (преимущественно ионные соединения, образование иона $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$), а по ряду свойств (растворимости солей и гидроксида, основности гидроксида) — на бериллий.

Электроотрицательность ЩЗМ выше, чем элементов первой группы, поэтому степень ионности связей в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что соли ЩЗМ (сульфаты, карбонаты, ортофосфаты) оказываются малорастворимыми. По растворимости солей ЩЗМ сильно отличаются как от бериллия и магния, так и от щелочных металлов.

3.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

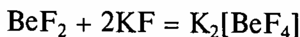
Из элементов второй группы в природе наиболее распространены магний и кальций (1,4 и 1,5 мас.% соответственно). Содержание стронция ($3{,}8 \cdot 10^{-2}$ мас.%) и бария ($3{,}9 \cdot 10^{-2}$ мас.%) в земной коре на два порядка ниже. Бериллий ($2 \cdot 10^{-4}$ мас.%) относят к редким элементам — ему соответствует минимум на

Диагональное сходство. По многим свойствам бериллий настолько похож на алюминий, что в XIX в. этот элемент считали трехвалентным. В Периодической системе Д. И. Менделеева бериллий и алюминий расположены на одной диагонали и проявляют так называемое *диагональное сходство*. Так, металлические бериллий и алюминий пассивируются концентрированной азотной кислотой. Карбиды Be и Al имеют ионное строение и являются метанидами. Оба металла реагируют с растворами щелочей с выделением водорода, их гидроксиды также растворяются в щелочах, образуя комплексы:



$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

Соли Be и Al легко гидролизуются. Их сульфаты проявляют сходную термическую устойчивость. Безводные галогениды являются кислотами Льюиса:



$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4]$$

Диагональное сходство традиционно объясняют близостью ионных потенциалов обоих элементов. Ионный потенциал представляет собой отношение заряда иона к его радиусу и составляет $2 : 0{,}034 = 58{,}8$ нм$^{-1}$ для Be^{2+} и $3 : 0{,}0535 = 56$ нм$^{-1}$ для Al^{3+}. Ионы с близкими значениями ионных потенциалов создают вокруг себя примерно одинаковую плотность заряда. Использование этой модели ограничено тем, что бериллий фактически не образует чисто ионных соединений.

Диагональное сходство характерно также для лития и магния. Оба металла при сгорании на воздухе образуют оксиды Li_2O и MgO, а также нитриды Li_3N и Mg_3N_2, тогда как другие щелочные металлы превращаются в пероксиды и надпероксиды, а с азотом практически не реагируют. Растворимость гидроксидов лития и магния значительно меньше, чем гидроксидов их более тяжелых аналогов по группам. Как и литий, магний образует малорастворимые фторид, карбонат, ортофосфат. При нагревании нитраты лития и магния сразу разлагаются до оксидов, тогда как нитраты остальных металлов 1-й и 2-й групп сначала образуют нитриты, которые превращаются в оксиды лишь при дальнейшем нагревании.

кривой распространенности. Низкое содержание этого элемента в земной коре объясняется тем, что основные процессы образования химических элементов в звездах приводят к синтезу лишь нуклида ^8Be, который быстро распадается на две α-частицы.

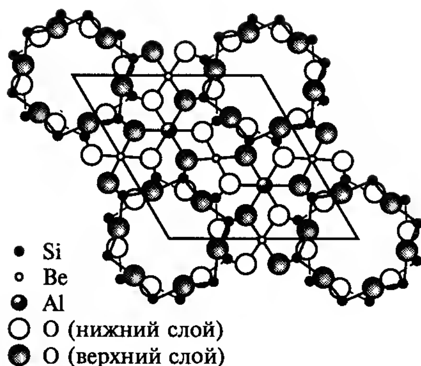
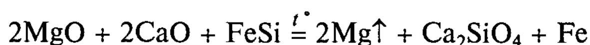


Рис. 3.1. Строение берилла $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

Важнейшим минералом бериллия является берилл — алюмосиликат $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (рис. 3.1). В нем атомы бериллия расположены в центре тетраэдров $[BeO_4]$, а атомы алюминия — в центре октаэдров $[AlO_6]$. Тетраэдры и октаэдры связаны общими ребрами друг с другом и с кольцами $[Si_6O_{18}]$, каждое из которых составлено из шести кремний-кислородных тетраэдров. Крупные кристаллы берилла являются драгоценными камнями. Изоморфное замещение части ионов Al^{3+} на ионы Cr^{3+} приводит к возникновению зеленой окраски (такие бериллы называют изумрудами), а на ионы Fe^{3+} — желтой (гелиодоры). Голубой аквамарин — это берилл, содержащий примеси Fe^{2+} и Fe^{3+}. Помимо алюмосиликатов в природе встречаются силикаты и алюминаты бериллия, например золотисто-желтый хризоберилл $Be(AlO_2)_2$ со структурой шпинели.

Магний, кальций, стронций и барий входят в состав минералов, наиболее важными из которых являются доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, магнезит $MgCO_3$, оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, кальцит $CaCO_3$ (из него состоят мел, известняки и мрамор), гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, стронцианит $SrCO_3$, целестин $SrSO_4$, витерит $BaCO_3$ и барит $BaSO_4$. В форме растворимых солей магний и кальций содержатся в морских и грунтовых водах.

Среди металлов второй группы, имеющих промышленное значение, больше всего производится магния (более 400 тыс. т в год). Прокаливанием доломита получают смесь оксидов магния и кальция, которую затем восстанавливают коксом или феррокремнием:

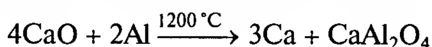


$$2MgO + 2CaO + FeSi \overset{t^\circ}{=} 2Mg\uparrow + Ca_2SiO_4 + Fe$$

Процесс проводят в никелевых реакторах при 1200 °C при пониженном давлении; в этих условиях магний отгоняется в виде пара и затем конденсируется. Другим способом получения магния является электролиз расплава $MgCl_2$ ($t_{пл}$ = 714 °C) или обезвоженного карналлита.

Бериллий получают из концентрата берилла. По одному из методов обогащенную и мелко измельченную бериллиевую руду сплавляют с Na_2SiF_6. При обработке плава водой растворимый в воде фторид BeF_2 остается в растворе, а соединения кремния и алюминия выпадают в осадок. Металл восстанавливают из фторида магнийтермически либо получают электролизом расплава $BeCl_2$ ($t_{пл}$ = 415 °C) с добавлением NaCl для понижения температуры плавления и увеличения электропроводности.

Щелочноземельные металлы получают электролизом расплавленных хлоридов (с добавкой фторидов) либо из оксидов алюмотермией:



$$4CaO + 2Al \xrightarrow{1200\,^\circ C} 3Ca + CaAl_2O_4$$

Переработка берилла. В берилле и некоторых других природных соединениях одновременно присутствуют бериллий и алюминий — элементы с близкими свойствами. Их разделение — важная технологическая задача, при решении которой используются различия в химическом поведении этих металлов.

Известны четыре основных метода перевода берилла в растворимое состояние: кислотный, щелочной, фторидный и хлоридный.

1. *Сернокислотный метод.* Берилл обрабатывают концентрированной серной кислотой при 300 °С, затем образовавшийся спек выщелачивают водой:



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6H_2SO_4 = 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6SiO_2\downarrow + 6H_2O$$

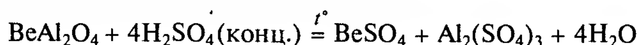
В полученном таким образом растворе содержатся сульфаты бериллия и алюминия, разделить которые можно, добавив избыток карбоната аммония. При этом в осадок выпадает гидроксид алюминия, а бериллий остается в растворе в виде карбонатного комплекса.

Иногда берилл сначала спекают с известняком:

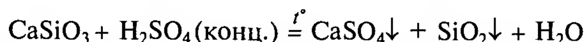


$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6CaCO_3 = BeAl_2O_4 + 2BeO + 6CaSiO_3 + 6CO_2\uparrow$$

лишь затем спек обрабатывают серной кислотой:



$$BeAl_2O_4 + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t^\circ}{=} BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$



$$CaSiO_3 + H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t^\circ}{=} CaSO_4\downarrow + SiO_2\downarrow + H_2O$$

Образовавшийся осадок ($CaSO_4 + SiO_2$) отделяют. Основную массу алюминия можно осадить в виде алюмокалиевых квасцов, добавив в раствор сульфат калия. Такую разновидность кислотного метода называют известково-сульфатным методом.

3.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В свободном виде элементы второй группы — серебристо-белые металлы. Бериллий отличается от остальных металлов группы высокой твердостью и сравнительно низкой пластичностью — он легко раскалывается на куски. Магний и ЩЗМ — ковкие и пластичные металлы, относительно мягкие, хотя и существенно тверже щелочных. В целом металлы второй группы по сравнению с щелочными обладают большей плотностью, твердостью, характеризуются более высокими температурами и энтальпиями плавления (табл. 3.2). Так, бериллий плавится на 1100 градусов выше лития, а барий — на 700 градусов выше цезия, превосходя его по плотности более чем в три раза. Все это свидетельствует о том, что металлическая связь в металлах второй группы оказывается существенно прочнее, чем в щелочных металлах. В ее образовании участвуют оба валентных электрона, а уменьшение атомного радиуса приводит к более прочному перекрыванию орбиталей.

Следует, однако, отметить нерегулярность в изменении таких свойств элементов второй группы, как температура плавления и энергия атомизации, что связано с изменением типа кристаллической решетки при движении вниз по группе.

В атомных спектрах ЩЗМ присутствуют интенсивные линии в видимой области, воспринимаемые нами как окраска. Соли кальция окрашивают пламя в

2. *Щелочной метод.* Берилл спекают с содой или поташом:



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 10K_2CO_3 = 3K_2BeO_2 + 2KAlO_2 + 6K_2SiO_3 + 10CO_2\uparrow$$

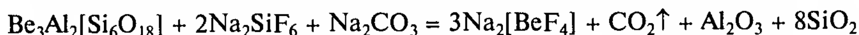
Образовавшиеся алюминаты и бериллаты выщелачивают водой и полученный раствор подкисляют для отделения кремневой кислоты.

3. *Фторидный метод.* Берилл спекают с гексафторосиликатом натрия (750 °С):



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6Na_2SiF_6 = 3Na_2[BeF_4] + 2Na_3[AlF_6] + 3SiF_4\uparrow + 9SiO_2$$

Фторидный комплекс бериллия в отличие от криолита $Na_3[AlF_6]$ хорошо растворим в воде. На этом и основано разделение. Добавка соды позволяет сильно сократить расход гексафторосиликата и повысить эффективность разделения:



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 2Na_2SiF_6 + Na_2CO_3 = 3Na_2[BeF_4] + CO_2\uparrow + Al_2O_3 + 8SiO_2$$

4. *Хлоридный метод.* Берилл нагревают в атмосфере газообразного хлора в присутствии угля (1000 °С):



$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 18C + 18Cl_2 = 3BeCl_2\uparrow + 2AlCl_3\uparrow + 6SiCl_4\uparrow + 18CO\uparrow$$

после чего образовавшиеся хлориды бериллия, алюминия и кремния разделяют, используя их различную летучесть.

Для разделения можно использовать также способность бериллия образовывать сублимирующийся без разложения оксоацетатный комплекс $Be_4O(CH_3COO)_6$, в то время как оксоацетатный комплекс алюминия $[Al_3O(CH_3COO)_6]^+(CH_3COO)$, имеющий ионное строение, при нагревании не переходит в газовую фазу. Раствор, содержащий смесь гидроксокомплексов бериллия и алюминия, можно разделить, воспользовавшись их различной термической устойчивостью. При разбавлении такого раствора и его нагревании ион $[Be(OH)_4]^{2-}$ разрушается с образованием осадка гидроксида, в то время как $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ в этих условиях остается в растворе.

Таблица 3.2

Свойства простых веществ и ионов элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Энергия атомизации $\Delta H^\circ_{ат}$, кДж/моль (298 K)	324	146	178	164	178	130
Стандартная энтальпия плавления $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж/моль	15,0	8,9	8,6	8,2	7,8	(8,5)
$t_{пл}$, °С	1289	650	842	769	729	700
$t_{кип}$, °С	2472	1090	1494	1382	1805	1500
Стандартная энтальпия гидратации M^{2+} $\Delta H^\circ_{гидр}$, кДж/моль (298 K)	−2500	−1931	−1586	−1456	−1316	−1297
Стандартная энтропия гидратации M^{2+} $\Delta S^\circ_{гидр}$, кДж/моль (298 K)	−300	−320	−230	−220	−200	
Стандартная энергия Гиббса гидратации M^{2+} $\Delta G^\circ_{гидр}$, кДж/моль (298 K)	−2410	−1836	−1517	−1390	−1256	
Стандартный потенциал восстановления $E^\circ(M^{2+}/M)$, В	−1,85	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92

Применение металлов второй группы и их соединений. Бериллий — один из самых легких металлов, диамагнетик, имеет высокую теплопроводность и высокую температуру плавления (1289 °С), устойчив к окислению на воздухе, характеризуется низким сечением захвата нейтронов. Благодаря этому бериллий и сплавы на его основе (бериллиевые бронзы) применяют в самолето- и ракетостроении, ядерной энергетике, при производстве рентгеновских трубок и т.д.

Важное практическое значение имеют магний и в первую очередь его сплавы с алюминием и некоторыми редкоземельными металлами. Присутствие магния придает материалам большую механическую прочность и устойчивость к коррозии и в то же время «легкость» (плотность магния 1,74 г/см^3), поэтому магний-алюминиевые сплавы (магналий, электрон и др.) используются для изготовления деталей в самолето- и автомобилестроении, различных инструментов. Порошок магния используется в сигнальных ракетах, а некоторые его соединения — жженая магнезия MgO или горькая соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ находят применение в медицине.

Кальций служит восстановителем в металлотермии, раскислителем при выплавке стали. Образующиеся при обжиге известняка оксид CaO (негашеная известь) и при гидратации последнего гидроксид $Ca(OH)_2$ (гашеная известь) широко используются в строительстве, металлургии, химической промышленности, при производстве стекла, сахара, бумаги, белильной извести и отбеливающих порошков. Добавлением оксида кальция к концентрированному раствору едкого натра готовят натронную известь — смесь $Ca(OH)_2$ с $NaOH$, используемую в лабораториях для поглощения углекислого газа. Флюорит CaF_2 служит сырьем для получения плавиковой кислоты и фтора.

Введение небольших добавок стронция в чугуны и титановые сплавы позволяет значительно улучшить их механические свойства. Оксид стронция эффективно поглощает рентгеновское излучение, стекла на его основе идут на производство кинескопов цветных телевизоров. Барий используется, например, в качестве геттера (газопоглотителя) в вакуумных трубках, так как активно реагирует со многими газами, включая кислород и азот. Сульфат бария применяют в качестве белого пигмента, а также используют в виде наполнителя при производстве специальных сортов бумаги.

кирпично-красный цвет (бледно-зеленый, если смотреть через голубое стекло), стронция — в карминово-красный (через голубое стекло — фиолетовый), а бария — в желто-зеленый (цвет зеленого яблока).

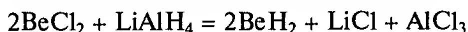
3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Стандартные электродные потенциалы всех металлов второй группы отрицательные и последовательно уменьшаются при переходе от бериллия к радию. Тем не менее бериллий и магний по свойствам значительно отличаются от ЩЗМ, это обусловлено, в первую очередь, кинетическими факторами. Если ЩЗМ подобно щелочным металлам на воздухе быстро покрываются пленкой оксида и карбоната, то бериллий и магний долго сохраняют металлический блеск. При комнатной температуре они устойчивы к действию кислорода и воды благодаря наличию тончайшей оксидной пленки.

На воздухе бериллий воспламеняется при температуре около 900 °С, магний — при 650 °С, а ЩЗМ — около 500 °С. При сгорании бериллия и магния наряду с оксидом МО образуется нитрид M_3N_2. Все эти металлы при нагревании реагируют с галогенами, серой, азотом и фосфором.

Щелочноземельные металлы при нагревании в атмосфере водорода образуют солеподобные гидриды MH_2 — серые порошки, легко взаимодействующие с водой. При поджигании на воздухе гидриды сгорают, образуя оксиды, а с окислителями ($KClO_3$) образуют взрывчатые смеси. Термическая диссоциация гидридов начинается при температуре около 600 °С.

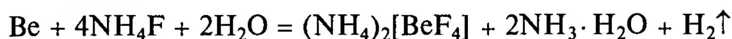
Магний вступает в реакцию с водородом лишь при высоком давлении. При этом образуется гидрид $(MgH_2)_x$, имеющий полимерное строение. Полимерное строение имеет и гидрид бериллия, который получают косвенным путем — взаимодействием безводного хлорида бериллия с гидридом или алюмогидридом лития в эфире:



$$2BeCl_2 + LiAlH_4 = 2BeH_2 + LiCl + AlCl_3$$

Взаимодействие металлов второй группы с углеродом приводит к образованию различных продуктов. Так, бериллий образует карбид Be_2C со структурой антифлюорита. Остальные металлы образуют карбиды состава MC_2, содержащие ион $[C{\equiv}C]^{2-}$ (рис. 3.2). Карбид Be_2C реагирует с водой с выделением метана, а MC_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) — ацетилена. Для магния известен также карбид Mg_2C_3 с анионом состава $[C{=}C{=}C]^{4-}$, который образуется при прокаливании MgC_2 либо при нагревании Mg с пентаном при 650—700 °С.

Бериллий не подвержен воздействию водяного пара даже при температуре красного каления, однако он легко растворяется в концентрированном растворе фторида или гидрофторида аммония вследствие образования прочного фторидного комплекса:



$$Be + 4NH_4F + 2H_2O = (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2\uparrow$$

Магний реагирует с горячей водой и водяным паром:



$$Mg + 2H_2O \overset{t^\circ}{=} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

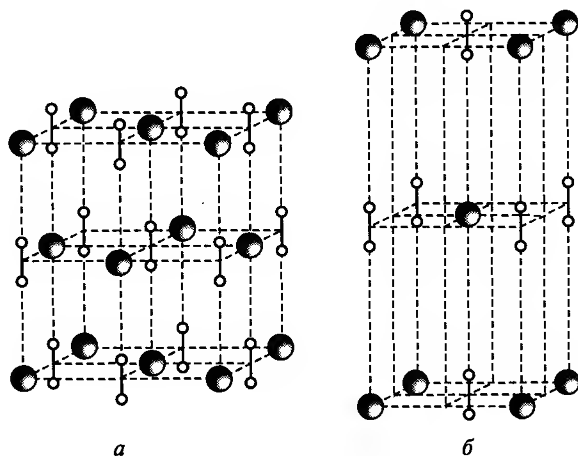


Рис. 3.2. Кристаллическая структура карбида кальция CaC_2 (*а*) и пероксида бария BaO_2 (*б*)

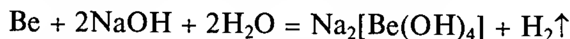
а с растворами солей аммония — даже при комнатной температуре:



$$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O = MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2\uparrow$$

Все металлы второй группы легко растворяются в кислотах-неокислителях, но магний не реагирует с плавиковой кислотой из-за низкой растворимости MgF_2. Концентрированная азотная кислота пассивирует бериллий.

Магний и ЩЗМ не взаимодействуют со щелочами, тогда как бериллий растворяется в них с образованием гидроксобериллатов:



$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

ЩЗМ подобно натрию растворяются в жидком аммиаке с образованием синих растворов, содержащих сольватированные электроны. Из этих растворов можно выделить неустойчивые комплексные аммиакаты золотистого цвета состава $[M(NH_3)_6]$ (M = Ca, Sr, Ba), которые медленно разлагаются до соответствующих амидов:



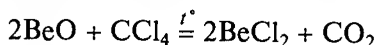
$$[M(NH_3)_6] = M(NH_2)_2 + 4NH_3\uparrow + H_2\uparrow$$

3.5. ГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 2-Й ГРУППЫ

Безводные галогениды бериллия являются ковалентными соединениями. Они представляют собой бесцветные вещества, легко расплывающиеся при хранении на воздухе вследствие гидролиза.

Аморфный (стеклообразный) BeF_2 ($t_{субл}$ = 800 °C) получают термическим разложением тетрафторбериллата аммония $(NH_4)_2[BeF_4]$. Расплав BeF_2 является диэлектриком и имеет структуру β-кристобалита, что характерно для соединений с ковалентным типом связи. В водных растворах BeF_2 присутствуют аква-ионы $[Be(H_2O)_4]^{2+}$; такой процесс гидратации выгоден термодинамически ($\Delta G^\circ_{гидр} = -2410$ кДж/моль (см. табл. 3.2)).

Безводный $BeCl_2$ ($t_{пл}$ = 415 °C, $t_{кип}$ = 520 °C) получают восстановительным хлорированием оксида фосгеном $COCl_2$ при 600 °C, парами CCl_4 при 800 °C либо прокаливанием смеси BeO с углем в токе хлора:



$$2BeO + CCl_4 \overset{t^\circ}{=} 2BeCl_2 + CO_2$$

Аналогично получают и хлориды других металлов в том случае, когда обезвоживание соответствующего кристаллогидрата сопровождается необратимым гидролизом:



$$[Be(H_2O)_4]Cl_2 \overset{t^\circ}{=} BeO + 3H_2O\uparrow + 2HCl\uparrow$$

В газообразном состоянии при температуре выше 800 °C $BeCl_2$ существует в виде линейных молекул (рис. 3.3, *а*), при более низкой температуре в паре появляются и димеры. Образование связей в линейной молекуле $BeCl_2$ можно описать при помощи *sp*-гибридизации. Из пара конденсируются прозрачные гигроскопичные кристаллы, состоящие из бесконечных цепей (рис. 3.3, *б*), а при температуре ниже 405 °C — тримеры*. В этих веществах каждый атом Be

* *Spundflasche E.*, *Fink H.*, *Seifert H.J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1723.

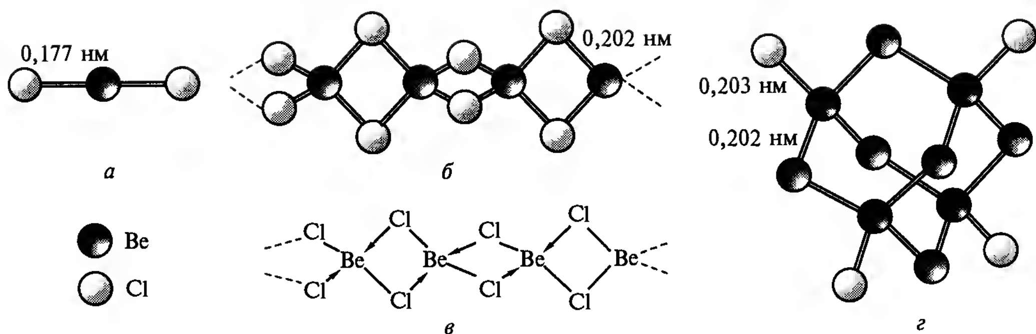


Рис. 3.3. Строение хлорида бериллия:

а — в газовой фазе; *б* — в твердом состоянии — полимерная модификация; *в* — образование связей в полимерном $BeCl_2$; *г* — молекулярная модификация, образующаяся из пара при $T < 405$ °С

находится в тетраэдрическом окружении из атомов хлора. Связи Be—Cl здесь длиннее, чем в мономерной молекуле. В полимере и тримере атомы Be рассматриваются как sp^3-гибридизованные, и каждый атом хлора, имеющий три неподеленные электронные пары, дает одну из них на пустую гибридную орбиталь соседнего атома Be (рис. 3.3, *в*). С этих же позиций можно объяснить и поведение галогенидов бериллия как кислот Льюиса: образование ионов $[BeF_4]^{2-}$, $[BeCl_4]^{2-}$ и аддуктов $BeCl_2 \cdot 2L$, где L — эфир, альдегид или кетон.

Хлорид $BeCl_2$ является подобно $AlCl_3$ катализатором в реакции Фриделя—Крафтса.

Безводные фториды магния и ЩЗМ являются ионными соединениями с высокими температурами плавления. Кристаллический MgF_2 имеет структуру рутила, остальные фториды кристаллизуются в структурном типе флюорита. В отличие от BeF_2 эти вещества не являются кислотами Льюиса. Они мало растворимы в воде, но растворимость несколько возрастает с ростом размера катиона (произведение растворимости MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2 составляет соответственно $7{,}42 \cdot 10^{-11}$, $1{,}46 \cdot 10^{-10}$, $4{,}33 \cdot 10^{-9}$, $1{,}84 \cdot 10^{-7}$).

Хлорид, бромид и иодид магния выделяют из водных растворов в виде кристаллогидратов, обезвоживание которых сопровождается частичным гидролизом, поэтому безводные $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 получают взаимодействием простых веществ. Безводный $MgCl_2$ синтезируют также действием хлороводорода на магний в среде абсолютного спирта.

Безводные хлориды, бромиды и иодиды кальция, стронция и бария можно легко получить дегидратацией соответствующих кристаллогидратов при нагревании. Эти безводные галогениды гигроскопичны, поэтому $CaCl_2$ часто используют в качестве осушителя в лабораторной практике. В кристаллическом состоянии многие из безводных галогенидов имеют слоистую структуру типа CdI_2.

Многие галогениды металлов второй группы растворимы не только в воде, но и в таких полярных растворителях, как спирты, эфиры, пиридин (Py), тетрагидрофуран (Thf). Из этих растворов выделены сольваты, например *транс*-$[MgBr_2(Py)_4]$, *транс*-$[MgBr_2(Thf)_4]$. В комплексе *транс*-$[MgBr_2(Thf)_4]$ октаэдрическая координация Mg реализуется за счет образования цепочечной структуры (рис. 3.4, *а*). С увеличением размера центрального иона возрастает его координационное число, например в *транс*-$[SrBr_2(Py)_5]$ координация пентагонально-бипирамидальная. В избытке растворителя образуются ионные

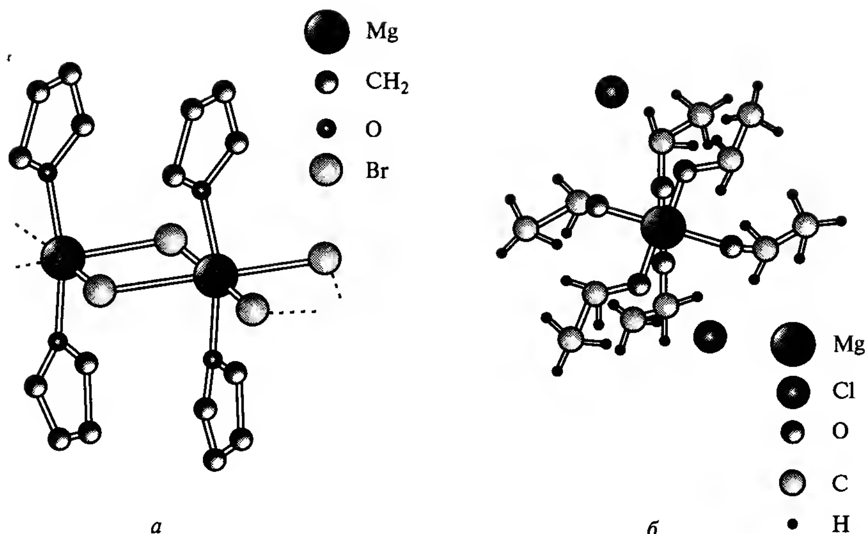


Рис. 3.4. Строение галогенидов магния:
а — *транс*-$[MgBr_2(Thf)_4]$; *б* — $[Mg(EtOH)_6]Cl_2$

кристаллы. Например, при реакции магния с хлороводородом, растворенном в абсолютном этиловом спирте, образуются кристаллы сольвата $[Mg(EtOH)_6]Cl_2$, в котором атомы магния находятся в октаэдрическом окружении из шести молекул этилового спирта (EtOH) (рис. 3.4, *б*)*. При нагревании в вакууме до 200 °С сольват разлагается на спирт и безводный галогенид. Это удобный метод получения безводного хлорида магния.

3.6. СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ И ГИДРОКСИДЫ

Оксид бериллия BeO — белый кристаллический порошок ($t_{пл}$ = 2580 °С) со структурой вюрцита, плохо растворимый в воде. Оксиды остальных металлов второй группы имеют структуру типа NaCl. Температуры плавления их понижаются вниз по группе (от 2800 °С для MgO до 1920 °С для BaO), поскольку с ростом ионного радиуса ослабевает кулоновское взаимодействие и уменьшается энергия кристаллической решетки.

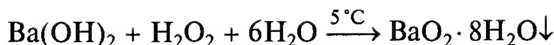
Оксид магния медленно взаимодействует с водой, постепенно превращаясь в плохорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$. Гидратация оксидов ЩЗМ, напротив, протекает энергично и сопровождается выделением большого количества теплоты.

Для всех элементов, кроме бериллия, получены также пероксиды. С ростом радиуса катиона разность энергий кристаллической решетки MO и MO_2 уменьшается, что приводит к повышению термической устойчивости пероксидов вниз по группе.

Пероксиды магния и ЩЗМ образуются в виде гидратов при взаимодействии оксида или гидроксида металла с H_2O_2:

---

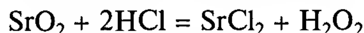
* *Valle G., Baruzzi G., Paganetto G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 156. P. 157.



$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O \xrightarrow{5\,^\circ C} BaO_2 \cdot 8H_2O\downarrow$$

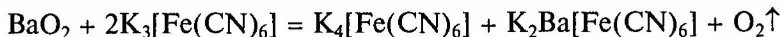
При попытке обезвоживания соединения магния и кальция разлагаются. Пероксиды стронция и бария могут быть получены и в безводном виде нагреванием SrO (300—350 °C) или BaO (550—600 °C) в кислороде (см. рис. 3.2, *б*). При повышении температуры процесс протекает в обратном направлении, что ранее использовали для выделения кислорода из воздуха.

При взаимодействии всех пероксидов с кислотами выделяется H_2O_2:



$$SrO_2 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O_2$$

Все пероксиды являются сильными окислителями, благодаря чему их смеси с активными металлами (Mg) находят применение в пиротехнике. Реакцию пероксида бария с красной кровяной солью раньше использовали для получения кислорода:



$$BaO_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = K_4[Fe(CN)_6] + K_2Ba[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow$$

В ряду гидроксидов 2-й группы основные свойства возрастают с увеличением порядкового номера: $Be(OH)_2$ — слабое основание ($K_в = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$), $Mg(OH)_2$ является основанием средней силы ($K_в = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$), а гидроксиды ЩЗЭ — сильные основания.

Растворимость $Be(OH)_2$ в воде ~$4 \cdot 10^{-8}$ моль/л. В ряду $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) растворимость в воде увеличивается ($2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $6 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л соответственно); в этом же ряду возрастает и термическая устойчивость к разложению на оксид и воду. Так, гидроксид бериллия разлагается уже при 140 °C, магния — при 350 °C, кальция — при 580 °C. Гидроксиды стронция и бария плавятся без разложения, подобно едким щелочам.

Гидроксид бериллия — типичный пример амфотерного гидроксида. С кислотами он дает соли бериллия, например сульфат $BeSO_4$. В присутствии избытка щелочи $Be(OH)_2$ растворяется с образованием тетрагидроксобериллат-иона $[Be(OH)_4]^{2-}$, имеющего форму тетраэдра. В концентрированных растворах и расплавах щелочей присутствуют бериллаты состава M_2BeO_2, M_3BeO_4. В воде они необратимо гидролизуются до гидроксида бериллия.

Осадок $Mg(OH)_2$ практически не растворяется в щелочах; только длительное его кипячение в 65 %-м растворе KOH приводит к образованию комплекса $K_2[Mg(OH)_4]$. В то же время он растворяется в растворах солей аммония за счет образования слабодиссоциирующего $NH_3 \cdot H_2O$.

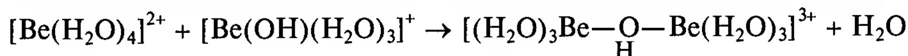
3.7. СОЛИ ОКСОКИСЛОТ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большинство солей бериллия, образованных сильными кислородсодержащими кислотами, кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов, в структуре которых присутствует ион $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, имеющий форму тетраэдра (рис. 3.5, *а*). В слабокислой среде гидратированные ионы $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ выступают как кислота Бренстеда по отношению к молекулам растворителя:



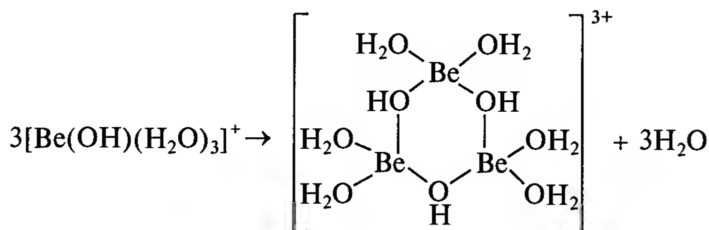
$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + [H_3O]^+$$

Процесс гидролиза сопровождается конденсацией и полимеризацией:



$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + [Be(OH)(H_2O)_3]^+ \rightarrow [(H_2O)_3Be{-}\underset{H}{O}{-}Be(H_2O)_3]^{3+} + H_2O$$

Наиболее устойчивыми являются циклические тримеры, преобладающие, например, в слабокислых растворах перхлората бериллия:



Кристаллическая структура такого тримера в виде соли пикриновой кислоты показана на рис. 3.5, *б*. Со временем раствор самоподкисляется за счет превращения части мостиковых гидроксильных групп в оксомостики Be—O—Be. Такие процессы называют в химии «старением». Именно «старением» объясняется тот факт, что свежеосажденные формы гидроксидов оказываются гораздо более реакционноспособными, чем те же гидроксиды, подвергнутые хранению, даже под слоем раствора.

Если анион проявляет свойства лиганда, он также конкурирует с молекулами воды и гидроксид-ионами за место в координационной сфере металла. Например, в водном растворе фторида бериллия присутствуют смешанные ионы $[Be(H_2O)_3F]^+$, $[Be(H_2O)_2F_2]$, $[Be(H_2O)F_3]^-$. При растворении гидроксида бериллия в крепкой плавиковой кислоте в присутствии аммиака в осадок выпадает

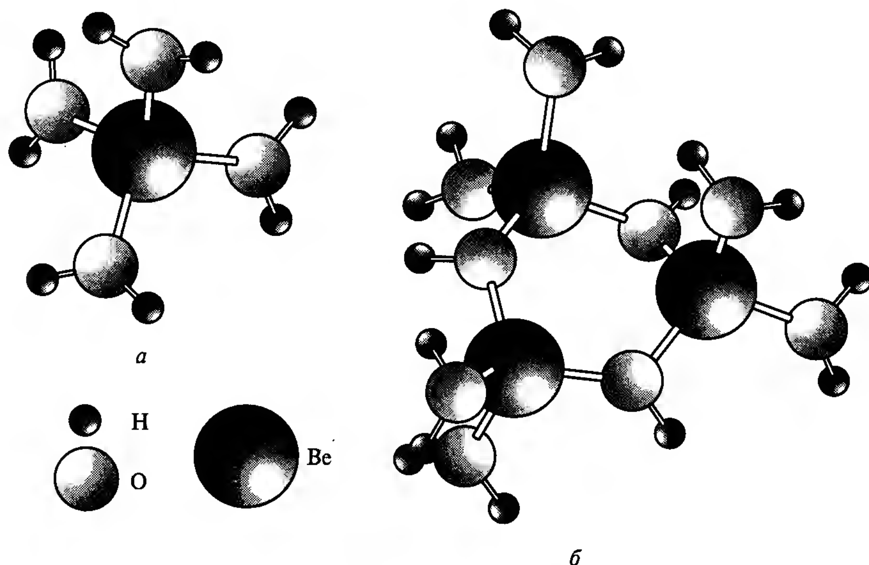
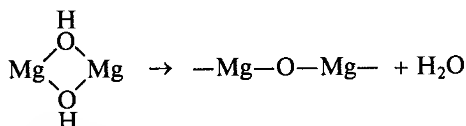


Рис. 3.5. Строение ионов:
а — $[Be(H_2O)_4]^{2+}$*; *б* — $[Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+}$**

* *Robl C., Hentschel S.* // Z. Naturforsch. Teil B. 1990. V. 45. P. 1499.
** *Cecconi F., Ghilardi C.A., Middini S., Orlandini A.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 146.

тетрафторбериллат аммония $(NH_4)_2[BeF_4]$ — соль сильной, но неустойчивой тетрафторбериллиевой кислоты.

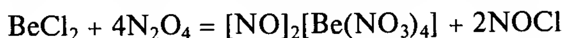
Концентрированные растворы хлоридов магния способны растворять значительные количества оксида MgO, образуя тестообразную массу, представляющую собой полимер, в котором атомы магния связаны друг с другом посредством гидроксо- и оксомостиков. При стоянии благодаря оксоляции, т.е. превращению гидроксогрупп в оксогруппы:



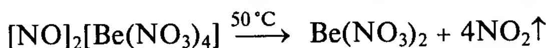
сопровождающемуся выделением воды, образуется прочный материал — магнезиальный цемент, его используют для изготовления подоконников и ступеней лестниц.

При нейтрализации гидроксида бериллия слабой кислотой в ряде случаев не удается изолировать среднюю соль вследствие ее гидролиза. Например, при взаимодействии гидроксида бериллия с концентрированной уксусной кислотой образующийся в растворе $Be(CH_3COO)_2$ при слабом нагревании превращается в устойчивую оксосоль $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CCH_3)_6]$ (рис. 3.6, *а*). В структуре $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CCH_3)_6]$ центральный атом кислорода связан с четырьмя атомами бериллия, каждый из которых имеет координационное число 4. Аналогичное строение имеет и основной нитрат бериллия $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2NO)_6]$ (рис. 3.6, *б*), который образуется при нагревании безводного нитрата в вакууме до 125 °С*.

Безводные нитраты бериллия и некоторых других металлов невозможно получить дегидратацией кристаллогидратов вследствие необратимого гидролиза. Обычно их получают из безводных хлоридов взаимодействием с диоксидом азота, образующуюся соль нитрозония разлагают в вакууме при слабом нагревании:



$$BeCl_2 + 4N_2O_4 = [NO]_2[Be(NO_3)_4] + 2NOCl$$



$$[NO]_2[Be(NO_3)_4] \xrightarrow{50\,°C} Be(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow$$

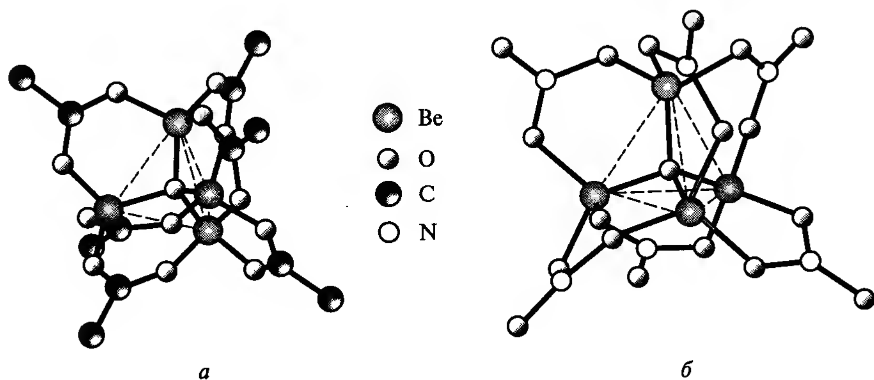


Рис. 3.6. Строение оксоацетата (*а*) и оксонитрата (*б*) бериллия

* *Троянов С.И., Тихомиров Г.А., Знаменков К.О., Морозов И.В.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 1941.

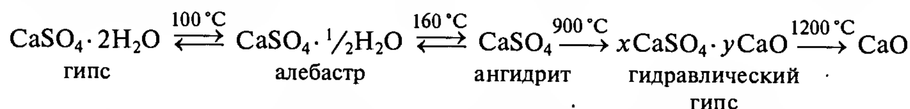
Средний ацетат бериллия получают растворением бериллия в ледяной уксусной кислоте или нагреванием оксоацетата с ацетилхлоридом в ледяной уксусной кислоте.

В водном растворе ионы магния и кальция также гидратированны, их координационное число равно 6. Октаэдрическая координация установлена для $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ в ряде твердых кристаллогидратов.

При переходе от бериллия к магнию склонность к гидролизу уменьшается, а соли кальция, стронция и бария с сильными кислотами вообще не гидролизуются.

Растворимость сульфатов последовательно уменьшается вниз по группе, а их термическая устойчивость возрастает.

Малорастворимый в воде сульфат кальция выделяется из водных растворов в виде дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипса. При нагревании он постепенно отщепляет воду, переходя в алебастр, а затем в ангидрит, который при сильном обжиге превращается в оксосоль, а затем — в оксид:



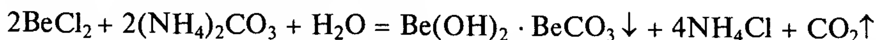
$$\underset{\text{гипс}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \xrightleftharpoons{100\,^\circ C} \underset{\text{алебастр}}{CaSO_4 \cdot {}^1\!/_2 H_2O} \xrightleftharpoons{160\,^\circ C} \underset{\text{ангидрит}}{CaSO_4} \xrightarrow{900\,^\circ C} \underset{\text{гидравлический гипс}}{xCaSO_4 \cdot yCaO} \xrightarrow{1200\,^\circ C} CaO$$

Гипс имеет сложную структуру: в нем слои, образованные ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-}, связаны друг с другом молекулами воды. Алебастр имеет сходное строение, но в нем отсутствуют слои из молекул H_2O. В присутствии воды алебастр быстро превращается в кристаллы гипса, которые, переплетаясь, быстро создают прочную структуру — гипс затвердевает в течение нескольких минут, при этом расширяясь в объеме. На этом основано изготовление гипсовых слепков и отпечатков.

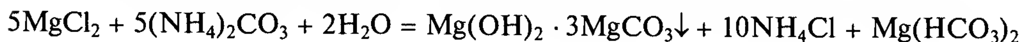
Малорастворимый в воде сульфат кальция легко переходит в раствор при добавлении сульфата аммония или концентрированной серной кислоты. Это объясняется образованием комплексной кислоты $H_2[Ca(SO_4)_2]$ или ее аммонийной соли.

Гипс используют в производстве цемента, в качестве вяжущего материала в строительстве, медицине, архитектуре. Волокнистый гипс (селенит) — ценный поделочный материал.

Важное значение в химии металлов второй группы занимают их карбонаты. При добавлении к растворам $BeCl_2$ и $MgCl_2$ раствора карбоната аммония образуются белые осадки основных солей:



$$2BeCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O = Be(OH)_2 \cdot BeCO_3\downarrow + 4NH_4Cl + CO_2\uparrow$$



$$5MgCl_2 + 5(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3\downarrow + 10NH_4Cl + Mg(HCO_3)_2$$

Реальный состав основного карбоната бериллия определяется условиями синтеза (температурой, соотношением реагентов, порядком их смешения). Описаны соединения $(Be(OH)_2)_n \cdot BeCO_3 \cdot mH_2O$, где $n = 2, 3, 4, 5, 7$; $m = 1, 2, 3$. Основной карбонат магния имеет примерный состав $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Если отделить осадок основного карбоната магния, а полученный раствор нагреть, то из него выделяется средний карбонат:



$$Mg(HCO_3)_2(р.) \overset{t^\circ}{=} MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Основной карбонат бериллия растворяется в водных растворах карбонатов щелочных металлов, особенно легко — в растворе карбоната аммония, кото-

рый имеет слабощелочную реакцию (гидроксид-ионы конкурируют с карбонат-ионами за место в координационной сфере бериллия). На холоде из него удается выделить кристаллы карбонатного комплекса $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$. Входящий в его состав дикарбонатобериллат-ион имеет форму тетраэдра с двумя бидентатными карбонатными лигандами, координирующими атом бериллия. Это соединение является неустойчивым и при нагревании вновь дает осадок основного карбоната:



$$2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] \overset{t^\circ}{=} Be(OH)_2 \cdot BeCO_3\downarrow + 4NH_3\uparrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Обратимое растворение осадка гидроксида бериллия в избытке карбоната аммония и возможность его легкой регенерации имеют большое практическое значение, так как позволяют отделять бериллий от алюминия и железа, гидроксиды которых не реагируют с карбонат-ионами.

В отличие от бериллия карбонаты магния образуют комплексы лишь в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов. Взаимодействие осложняется тем, что образующиеся соединения, например $K_2[Mg(CO_3)_2]$, малорастворимы. Низкая растворимость этих солей является следствием их полимерной структуры: атомы магния связаны друг с другом в слои мостиковыми карбонатными группами (рис. 3.7). Каждый атом магния оказывается в окружении шести атомов кислорода, принадлежащих шести различным карбонат-ионам, а ионы калия занимают пустоты в кристаллической решетке. К соединениям такого типа относится и природный минерал доломит $Ca[Mg(CO_3)_2]$.

Средний карбонат бериллия удается получить лишь в форме гидрата, пропуская сильный ток CO_2 через суспензию $Be(OH)_2$ в воде:



$$Be(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O = [Be(H_2O)_4]CO_3$$

При попытке дегидратации он гидролизуется с образованием основной соли.

Средний карбонат магния осаждают в нейтральной или слабощелочной среде:



$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 = MgCO_3\downarrow + H_2O + 2NaCl + CO_2\uparrow$$

Температура разложения средних карбонатов ($p_{CO_2} = 1$ атм) закономерно возрастает от 540 °C для $MgCO_3$ до 1360 °C для $BaCO_3$, что объясняется увеличением в этом ряду энергии кристаллической решетки. Растворимость карбонатов магния, кальция, стронция и бария повышается при насыщении раствора углекислым газом вследствие образования кислых солей — гидрокарбонатов $M(HCO_3)_2$, устойчивых в растворе, но неизвестных в твердом виде.

Присутствие в воде ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} определяет ее *жесткость*. Такая вода имеет неприятный вкус и не годится для многих технических целей. Различают *временную жесткость*, обусловленную присутствием гидрокарбонат-ионов, и *постоянную жесткость*, обусловленную преимущественно суль-

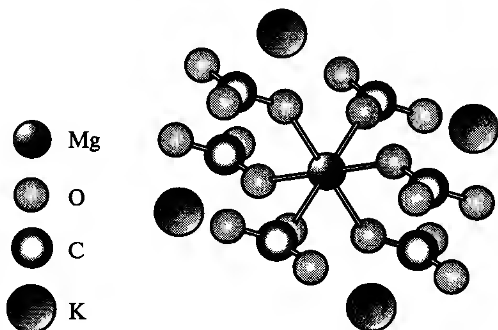


Рис. 3.7. Фрагмент структуры комплексной соли $K_2[Mg(CO_3)_2]$

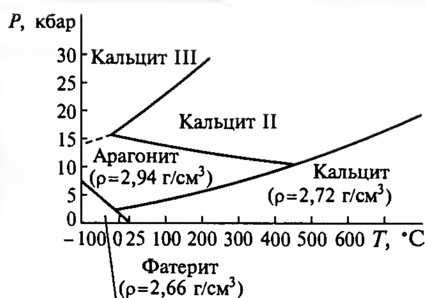


Рис. 3.8. Фазовая диаграмма $CaCO_3$ (с упрощениями)

Карбонаты кальция. В настоящее время известно пять полиморфных модификаций карбоната кальция, две из которых — кальцит и арагонит — встречаются в природе (рис. 3.8). Наиболее распространен кальцит — главная составная часть мраморов, известняков, туфа и мела. Он термодинамически более устойчив при умеренных и высоких температурах в области сравнительно низких давлений. При низких температурах и высоких давлениях кальцит переходит в арагонит, однако этот переход кинетически затруднен. Арагонит встречается в природе значительно реже кальцита. На поверхности Земли он медленно переходит в кальцит. Мрамор, а также жемчуг и перламутровый слой на раковинах моллюсков представляют собой сложные смеси этих двух полиморфных модификаций.

Кальцит и арагонит имеют сходное кристаллическое строение: атом кальция находится в окружении шести карбонатных групп. Однако если в кальците (рис. 3.9, *а*) каждая группа CO_3^{2-} связана с атомом Ca через один кислородный атом (КЧ Ca^{2+} 6), то в арагоните (рис. 3.9, *б*) за счет дополнительной координации трех атомов кислорода достигается КЧ 9 и возникает более плотная кристаллическая структура. Описано несколько гидратов $CaCO_3 \cdot nH_2O$ (n = 2, 5, 6), образующихся при медленной кристаллизации соли из раствора гидрокарбоната. Все они легко теряют воду.

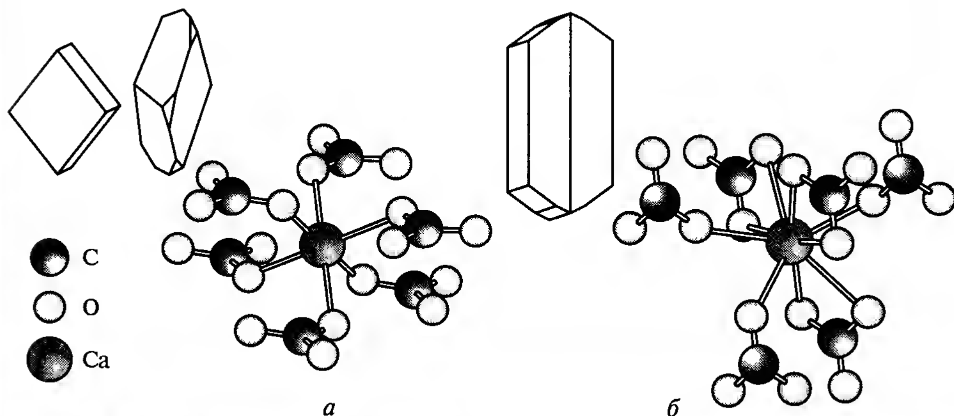
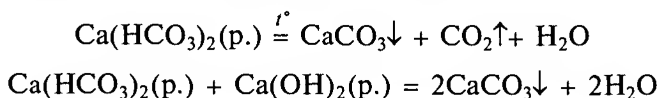


Рис. 3.9. Форма кристаллов и окружение атома кальция в кальците (*а*) и арагоните (*б*)

фатами и хлоридами. Временную жесткость устраняют кипячением либо добавлением $Ca(OH)_2$ (равновесие сдвигается за счет образования осадка):



$$Ca(HCO_3)_2(р.) \overset{t^\circ}{=} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2(р.) + Ca(OH)_2(р.) = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Биологическая роль металлов 2-й группы. Магний и кальций входят в число биогенных элементов. В организме человека в среднем содержится около 20 г магния и 1 кг кальция. Кальций формирует скелет человека и зубную ткань. Кости состоят преимущественно из гидроксоапатита $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, образующегося в организме при взаимодействии ионов кальция с фосфат-ионами. Ионы кальция, связанные с белками крови и лимфы, принимают участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц.

Ионы магния входят в состав ферментов, вызывающих гидролиз полипептидов, липидов, участвуют в гидролизе АТФ. Соединения магния содержатся в зубной эмали, костях, мышцах, печени. Магний необходим зеленым растениям, так как входит в состав хлорофилла.

Суточная потребность в магнии составляет 0,7 г, а в кальции — 1 г. Необходимое количество этих элементов человек получает с молочными продуктами.

Соединения бериллия, стронция, бария и радия высокотоксичны, смертельная доза хлорида бария, например, составляет 0,8 г. Наибольшей токсичностью обладают соединения бериллия. Стронций, похожий по свойствам на кальций, частично замещает его в костях. Образующийся при ядерных взрывах радиоактивный изотоп ^{90}Sr (период полураспада 29 лет) поражает костный мозг, способствует развитию рака костей. Он удерживается в костях и вызывает длительное внутреннее облучение тканей тела. Для выведения ^{90}Sr из организма используют комплексонаты натрия и кальция. Радий представляет опасность как α-излучатель.

Постоянную жесткость можно устранить только химическими реагентами. Ранее добавляли соду, теперь же используют катионообменные смолы. С этой же целью в стиральные порошки добавляют фосфаты либо цеолиты.

Устойчивость комплексов магния и ЩЗМ во многом определяется природой лиганда. Исследования показали, что константы устойчивости комплексов с анионными лигандами небольшого размера уменьшаются от магния к барию, а в случае комплексов с анионами кислородсодержащих кислот (сульфат-, нитрат-, иодат-, тиосульфат-ионами) увеличиваются вниз по группе. Отдельно стоят комплексы с комплексонами — полиаминополикарбоновыми кислотами. Устойчивость таких комплексов изменяется немонотонно: $Mg < Ca > Sr > Ba$*.

Соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Q) (рис. 3.10, *а*) способны переводить в раствор малорастворимые соединения ЩЗМ, например карбонаты. Это имеет важное техническое значение при удалении накипи.

В образующемся комплексе Ca^{2+} имеет координационное число 6 (рис. 3.10, *б*). Аналогичный комплекс магния оказывается менее устойчивым, так как радиус иона Mg^{2+} оказывается недостаточным для образования прочных связей со всеми четырьмя карбоксильными группами ЭДТА.

Ионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, как и ионы щелочных металлов, образуют устойчивые комплексы с краун-эфирами и криптандами, при этом также наблюдается селективность, связанная с соответствием размера катиона и полости лиганда.

---

* *Aruga R.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2895.

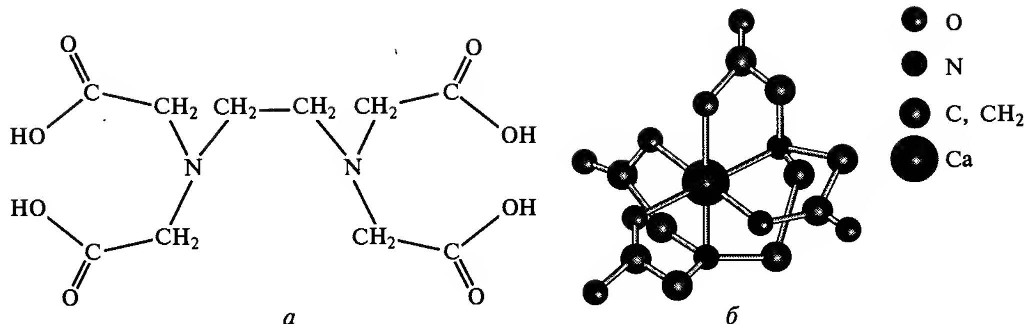
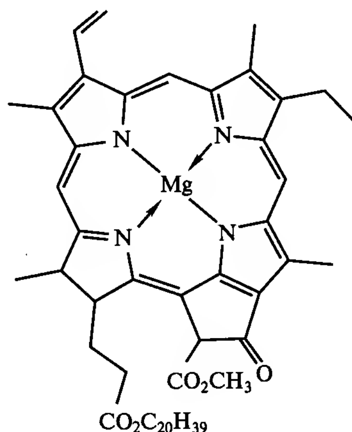


Рис. 3.10. Строение этилендиаминтетрауксусной кислоты (*а*) и комплекса $[CaQ]^{2-}$ (*б*)

Важным классом макроциклических лигандов являются порфирины и их производные, важнейший из которых — хлорофилл — зеленый пигмент растений, ответственный за процесс фотосинтеза:



В настоящее время химия комплексных соединений элементов второй группы активно развивается. Значительно возросло число изученных комплексов с O- и N-донорными лигандами, в первую очередь амидных, алкоксидных и дикетонатных. Интерес к ним объясняется тем, что, например, алкоксиды и дикетонаты ЩЗМ могут достаточно легко переходить в газовую фазу и, таким образом, использоваться для газофазного осаждения тонких пленок.

Контрольные вопросы

1. Почему магний растворяется в водном растворе хлорида аммония, а бериллий — в водном растворе фторида аммония?
2. Какие ионы существуют в водном растворе фторида бериллия, фторида магния?
3. При гидролизе карбида магния Mg_2C_3 образуется смесь двух изомеров состава C_3H_4. Запишите уравнение реакции.
4. Как обнаружить нитрид магния в продуктах сгорания магния на воздухе?

5. Сульфат бария не растворим в воде и разбавленных кислотах. В то же время он медленно растворяется в концентрированной серной кислоте. Почему?

6. Общность каких свойств позволяет говорить о диагональном сходстве лития и магния; бериллия и алюминия?

7. Почему растворимость MgO в растворе $MgCl_2$ выше, чем в чистой воде?

8. Как изменяется растворимость безводных галогенидов элементов второй группы в этиловом спирте при движении вниз по группе?

9. При 400 °С гидроксид кальция реагирует с угарным газом. Каковы продукты этой реакции?

10. Соединения $BaHCl$, $CaHCl$, $BaHI$ имеют ионную кристаллическую решетку, а с водой реагируют с выделением газа. К какому классу соединений они принадлежат? Предложите метод их синтеза.

Глава 4
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы 13-й группы: бор ${}_5B$, алюминий ${}_{13}Al$, галлий ${}_{31}Ga$, индий ${}_{49}In$ и таллий ${}_{81}Tl$ — имеют мало стабильных изотопов, что характерно для атомов с нечетными порядковыми номерами. Электронная конфигурация основного состояния ns^2np^1 характеризуется наличием единственного неспаренного электрона. В возбужденном состоянии они содержат три неспаренных электрона, которые, находясь в sp^2-гибридизации, участвуют в образовании трех ковалентных связей. При этом у атомов элементов 13-й группы остается одна незанятая орбиталь, и число валентных электронов оказывается меньше числа доступных по энергии орбиталей. Поэтому многие ковалентные соединения элементов 13-й группы являются кислотами Льюиса — акцепторами электронной пары, приобретая которую, они не только повышают координационное число до четырех, но и изменяют геометрию своего окружения — она из плоской становится тетраэдрической (состояние sp^3-гибридизации).

Бор сильно отличается по свойствам от других элементов 13-й группы. Он — единственный неметалл, химически инертен и образует ковалентные связи B—F, B—N, B—C и т.д., кратность которых часто повышена за счет $p\pi$—$p\pi$-связывания. Химия бора более близка химии кремния, в этом проявляется диагональное сходство.

У атомов алюминия и его тяжелых аналогов появляются вакантные *d*-орбитали, возрастает радиус атома, поэтому координационное число увеличивается до шести (и более).

Галлий, индий и таллий расположены в Периодической системе сразу за металлами *d*-блока, поэтому их часто называют *постпереходными элементами.* Заполнение *d*-оболочки сопровождается последовательным сжатием атомов, в 3*d*-ряду оно оказывается настолько сильным, что нивелирует возрастание радиуса при появлении четвертого энергетического уровня. В результате *d-сжатия* ионные радиусы алюминия и галлия близки, а атомный радиус галлия даже меньше, чем алюминия.

Энергия ионизации атомов элементов 13-й группы более высокая, чем элементов 3-й группы (рис. 4.1), что связано с усилением взаимодействия *ns*- и *np*-электронов с ядром за счет заполнения *d*- и *f*-оболочек электронами, слабо экранирующими заряд ядра. Это приводит к сжатию электронных оболочек и повышению эффективного заряда ядра. Немонотонный характер изменения значений I_1 вниз

по группе с локальным максимумом для галлия объясняется зависимостью энергии ионизации как от эффективного заряда ядра, так и от радиуса атома. При переходе от Al к Ga рост эффективного заряда ядра оказывается более значительным, чем изменение радиуса атома, поэтому энергия ионизации повышается. Уменьшение энергии ионизации от Ga к In обусловлено ростом атомного радиуса и эффективного заряда ядра при сходстве электронной конфигурации $(n-1)d^{10}ns^2np^1$.

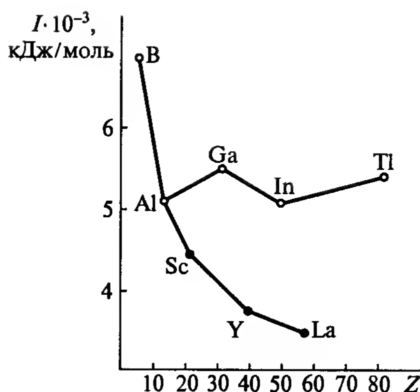


Рис. 4.1. Изменение суммы первых трех энергий ионизации элементов 3-й (Sc, Y, La) и 13-й (B, Al, Ga, Tl) групп Периодической системы

Рост энергий ионизации при переходе от In к Tl является результатом *d*- и *f*-сжатия, приводящего к усилению взаимодействия валентных электронов с ядром атома. Увеличение энергии связи $6s^2$-электронов таллия с ядром (табл. 4.1) затрудняет их участие в образовании химических связей. Этот эффект, называемый в литературе «эффектом инертной пары $6s^2$», проявляется у постпереходных элементов шестого периода (Tl, Pb, Bi, Po) и приводит к понижению стабильности их соединений в высшей степени окисления. Так, для таллия, свинца, висмута и полония наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +1, +2, +3, +4 соответственно.

Таблица 4.1

Свойства элементов 13-й группы

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Заряд ядра *Z*	5	13	31	49	81
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^22p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,122	0,163	0,170
Энергия ионизации, кДж/моль:					
I_1	801	577	579	558	589
I_2	2427	1817	1979	1821	1971
I_3	3660	2745	2963	2704	2878
Ионный радиус M^{3+}, нм	(0,027)	0,054	0,061	0,080	0,089
Электроотрицательность:					
по Полингу	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
по Оллреду—Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

Таблица 4.2

Средние значения энергии (кДж/моль) связей M—X в кристаллических MX_3

M	MF_3	MCl_3	MBr_3	MI_3
Al	690	460	380	319
Ga	560	379	340	279
In	555	374	333	270

Одним из объяснений химической инертности пары $6s^2$ может служить релятивистский эффект. В соответствии с теорией относительности масса m частицы увеличивается по сравнению с массой покоя m_0 по мере приближения скорости ее движения V к скорости света c: $m = m_0 / \sqrt{1-(V/c)^2}$. (Скорость движения электрона определяется зарядом ядра Z и главным квантовым числом n.) Для тяжелых элементов, например, при $Z = 80$ имеем $V/c \approx 0{,}58$, тогда $m \approx 1{,}2m_0$. Увеличение массы электрона m приводит к уменьшению радиуса боровской орбиты r и сжатию s-орбитали на 20 %. В соответствии с этим энергия притяжения электронов $6s^2$ к ядру и их энергия ионизации возрастают*.

Для соединений элементов 13-й группы наиболее характерна степень окисления +3. В ряду B—Al—Ga—In—Tl устойчивость таких соединений уменьшается, а устойчивость соединений со степенью окисления +1, напротив, увеличивается. Энергия связи M—X в галогенидах и льюисова кислотность последних при переходе от легких к более тяжелым элементам M уменьшаются (табл. 4.2), амфотерные свойства оксидов и гидроксидов смещаются в сторону бóльшей основности, гидролиз аквакатионов ослабевает. Так, значение pK_a процесса $[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$ для Al равно 5, для Ga — 3, для In — 4, для Tl — 1.

Химия индия и особенно галлия вообще очень близка химии алюминия. Соединения этих металлов в низших степенях окисления (Ga_2O, Ga_2S, InCl, $In[InCl_4]$ и др.) в водных растворах диспропорционируют: $3InCl = InCl_3 + 2In$. Для таллия состояние +1, напротив, является наиболее устойчивым вследствие инертности электронной пары $6s^2$.

4.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

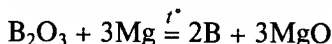
Бор сравнительно мало распространен в земной коре ($9 \cdot 10^{-4}$ мас. %), где он встречается в виде кислородных соединений: боратов и боросиликатов. От названия одного из них — буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (лат. borax) — и происходит название элемента.

Алюминий по содержанию в земной коре (8,3 мас.%) занимает третье место, уступая только кислороду (45,5 мас.%) и кремнию (25,7 мас.%). Алюминий — наиболее распространенный металл, его важнейшими рудами и минералами являются бокситы $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, корунд Al_2O_3 и нефелин $Na_3K[AlSiO_4]_4$, также он входит в состав полевых шпатов, слюд, глин и др.

* О релятивистском эффекте см.: *Pyykkö P.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 563; *Pitzer K.S.* // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 271.

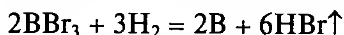
Галлий ($4,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%), индий ($2 \cdot 10^{-6}$ мас.%) и таллий ($8 \cdot 10^{-7}$ мас.%) относятся к редким элементам. Вследствие близости ионных радиусов галлий сопутствует алюминию в бокситах, а таллий — калию в алюмосиликатах.

Аморфный бор, сильно загрязненный боридами металлов, получают металлотермическим восстановлением оксида или обезвоженной буры:



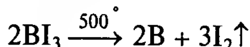
$$B_2O_3 + 3Mg \overset{t^\circ}{=} 2B + 3MgO$$

Более чистый продукт образуется при восстановлении летучих соединений бора водородом на нагретой до 1150 °С танталовой проволоке:



$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr\uparrow$$

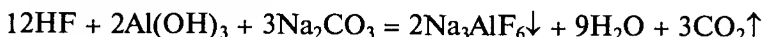
или при их термическом разложении:



$$2BI_3 \xrightarrow{500^\circ} 2B + 3I_2\uparrow$$

Из бокситов алюминий выделяют методом электролиза. Предварительно боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ растворяют под давлением в горячем растворе NaOH. Образовавшийся гидроксоалюминат $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ растворим в воде, его отделяют фильтрованием от гидроксида железа и других нерастворимых примесей. Далее в раствор пропускают CO_2 и вносят затравку для получения кристаллического, хорошо фильтрующегося гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, который затем обезвоживают.

Полученный оксид алюминия растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6. Криолит синтезируют по схеме



$$12HF + 2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6\downarrow + 9H_2O + 3CO_2\uparrow$$

Эвтектический расплав Al_2O_3—Na_3AlF_6, проводящий электрический ток, подвергают электролизу с графитовым анодом при температуре около 930 °С. Катодом служит стальной корпус электролизера, на котором выделяется жидкий алюминий ($t_{пл}$ = 660 °С). Плотность жидкого металла оказывается больше плотности расплава, поэтому он собирается на дне электролизера. Под действием выделяющегося кислорода графитовый анод выгорает, при этом образуется значительное количество вредных веществ — углекислого и угарного газов, углеводородов и их фторпроизводных. На производство 1 т металла расходуется около 550 кг анода. Несмотря на это, другого (более удобного) материала для анода пока не найдено. Алюминий чистоты 99,9999 % (и выше), необходимый для электроники, получают методом химического транспорта.

Галлий, индий и таллий выделяют электролитически из обогащенных растворов их солей, полученных как побочные продукты при переработке алюминиевых, цинковых и свинцовых руд.

Галлий является побочным продуктом в производстве алюминия. При щелочной обработке боксита галлий в форме галлатов переходит в раствор, который подвергают электролизу. Сверхчистый металл получают дальнейшей химической обработкой, кристаллизацией и зонной плавкой. Индий выделяют электролизом растворов после первичного концентрирования и отделения других элементов, в первую очередь свинца и цинка. Полученный электролизом технически чистый таллий очищают растворением металла в разбавленной серной кислоте. Это позволяет избавиться от примесей свинца, германия, мышьяка, селена. Дальнейшая очистка достигается электролизом

Tl_2SO_4 в разбавленной серной кислоте и переплавкой металлического таллия в водороде при 380 °C.

Бор и его соединения применяются в производстве терморезисторов, полупроводниковых счетчиков тепловых нейтронов. Бор является основой нейтронопоглощающих материалов, входит в состав сплавов, абразивов, стекол, эмалей, керамики.

Алюминий по объему производства занимает одно из первых мест среди металлов (мировое производство 20 млн т в год) благодаря легкости (плотность 2,7 г/см^3), прочности и устойчивости на воздухе. Алюминиевые сплавы (дуралюмин, силумин, авиаль) с высокими прочностными, жаростойкими, антикоррозионными характеристиками широко используют в авиационной и космической технике, автомобиле- и судостроении, а также для изготовления химической аппаратуры, электрических кабелей. Алюминиевую фольгу (толщиной до 0,5 мкм) используют как упаковочный материал в пищевой промышленности и фармакологии. В последнее время достойную конкуренцию известным полупроводникам (кремнию и германию) составляют новые полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$ — нитриды, фосфиды и арсениды Al, Ga, In. Их применяют в качестве транзисторов, преобразователей электрической энергии в световую (лазеры, люминесцентные источники света), термо- и фотоэлектрических генераторов. Из галогенидов таллия изготавливают фотодиоды. Использование таллия ограничено по причине его токсичности.

4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойства простых веществ представлены в табл. 4.3.

Бор — тугоплавкий диамагнитный порошок черного (кристаллический) или бурого (аморфный) цвета, плохой проводник тепла и электричества. Алюминий, галлий, индий и таллий — серебристые металлы с характерным блеском и высокой электро- и теплопроводностью. При хранении на воздухе таллий быстро темнеет, так как покрывается пленкой оксида.

Таблица 4.3

Свойства простых веществ

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Энергия атомизации, кДж/моль	560	330	286	243	182
$t_{пл}$, °C	2092*	660	30	157	303
$t_{кип}$, °C	4002	2519	2204	2073	1473
Энтальпия плавления, кДж/моль	50,2	10,7	5,6	3,3	4,2
$E°$, В: $M^{3+} + 3e^- = M^0$	–0,89**	–1,68	–0,55	–0,34	0,72
$E°$, В: $M^+ + e^- = M^0$ (pH 0)			–0,8	–0,18	–0,34
Плотность, г/см^3	2,35*	2,70	5,90	7,31	11,85

* Для α-ромбоэдрического бора.

** Для полуреакции $H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- = B(тв.) + 3H_2O$

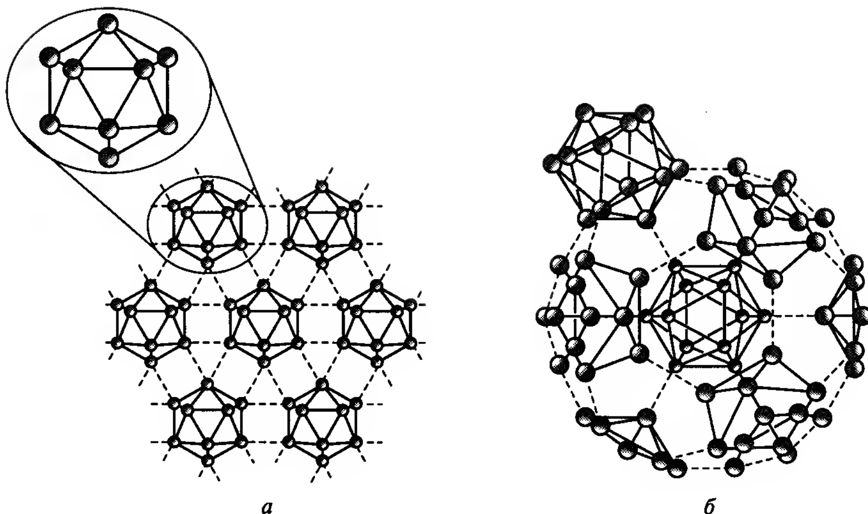


Рис. 4.2. Икосаэдр B_{12} и часть слоя бесконечной трехмерной решетки α-ромбоэдрического бора (*а*); фрагмент структуры β-ромбоэдрического бора (*б*) (показан центральный икосаэдр B_{12}, находящийся в икосаэдре из икосаэдров; все они, за исключением одного, показаны лишь частично)

Кристаллический бор построен из икосаэдров — двадцатигранников, образованных двенадцатью атомами бора. Бор образует несколько модификаций, которые отличаются способами пространственного расположения и сочленения икосаэдров (рис. 4.2). Каждая вершина икосаэдра принадлежит пяти треугольникам, связанным общими сторонами, и характеризуется осью симметрии пятого порядка. Наличие такой симметрии не обеспечивает плотной упаковки в кристалле, поэтому в структуре бора имеются большие пустоты, где могут дополнительно размещаться атомы как самого бора, так и другого элемента. Даже в самой плотной α-ромбоэдрической модификации занимаемый атомами бора объем составляет всего 37 %, что вдвое меньше, чем в плотнейшей шаровой упаковке.

Структура α-ромбоэдрического бора (рис. 4.2, *а*) составлена из икосаэдров B_{12}, образующих слабоискаженную кубическую упаковку. Межатомные расстояния В—В изменяются от 0,147 до 0,203 нм. Каждый икосаэдр соединяется с шестью соседними, образуя слой. Отдельные слои объединены в объемную структуру так, что каждый икосаэдр дополнительно соединен шестью связями с тремя верхними и тремя нижними икосаэдрами.

Большая энергия связей В—В (286 кДж/моль) между икосаэдрами определяет высокие значения твердости, температуры и энергии фазовых переходов (см. табл. 4.3), а также химическую инертность кристаллического бора.

Каждый атом бора в икосаэдре имеет пять ближайших соседей, расположенных от него на равном расстоянии. Однако для образования пяти двухцентровых двухэлектронных связей атому В не хватает электронов. Из общего числа валентных электронов ($3 \cdot 12 = 36$) для образования 13 одинарных связей В—В требуется 26 электронов. Оставшиеся 10 электронов участвуют в образовании связей между отдельными икоса-

эдрами. Из них шесть электронов участвуют в образовании шести двухцентровых двухэлектронных связей с привлечением шести электронов от шести соседних икосаэдров. Эти связи, направленные вдоль осей пятого порядка, самые прочные и короткие (0,147 нм). Оставшиеся четыре валентных электрона принимают участие в образовании шести трехцентровых двухэлектронных связей с шестью соседними икосаэдрами того же слоя ($6 \cdot 2/3 = 4$). Каждая такая связь возникает между экваториальными атомами бора: одним из данного икосаэдра и двух соседних икосаэдров того же слоя. Именно эти самые длинные (0,203 нм) и непрочные связи определяют низкую термическую устойчивость α-ромбоэдрической модификации бора. В β-ромбоэдрической модификации (рис. 4.2, *б*) центральный икосаэдр B_{12} окружен несколькими икосаэдрами.

Кристаллический бор и многие его соединения (бориды, бораны) относятся к числу электронодефицитных, так как содержащихся в них валентных электронов недостаточно для образования двухцентровых двухэлектронных связей. Строение таких веществ объясняют на основе представлений о трехцентровых двухэлектронных связях В—В—В. Уменьшение энергии связи Э—Э с ростом размера атомов от 286 (В) до 168 (Al) кДж/моль приводит к переходу от молекулярной икосаэдрической структуры ковалентного бора к кубической плотнейшей упаковке атомов в металлическом алюминии. Этим объясняется резкое понижение энергий атомизации и энтальпий фазовых переходов (плавления и кипения) от В к Al.

Рыхлая структура металлического галлия построена из димеров Ga_2, связанных друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, и очень похожа на структуру иода с дисперсионно взаимодействующими молекулами I_2. С этим связаны низкая температура плавления галлия и уникально широкая область жидкого состояния (30—2204 °С). При плавлении галлия плотность возрастает (аналогичная аномалия характерна для воды (см. разд. 1.7)). Для разрушения уплотненной структуры расплава требуется дополнительная энергия, что приводит к высокой температуре кипения галлия.

Индий и таллий кристаллизуются в плотноупакованных металлических структурах (кубической и гексагональной соответственно) с высокими координационными числами (12).

По мере роста размера атомов перекрывание *р*-орбиталей, прочность металлических связей и соответственно энтальпии атомизации, плавления, температуры кипения простых веществ в ряду от Al к Tl уменьшаются (см. табл. 4.3). Немонотонность в изменении температур плавления Ga и In обусловлена рассмотренными ранее особенностями их структуры.

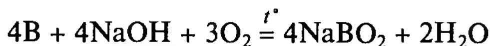
4.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кристаллический бор химически инертен. С кислородом он реагирует лишь около 750 °С с образованием оксида B_2O_3. Кипящие концентрированные растворы HF, HCl и NaOH на него не действуют. Аморфный бор химически более активен и медленно окисляется горячими концентрированными HNO_3, H_2SO_4, хромовой смесью, концентрированными растворами H_2O_2 и $(NH_4)_2S_2O_8$:



$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$$

реагирует с расплавленными Na_2O_2 и KNO_3/Na_2CO_3, а в присутствии окислителя — и с щелочами:

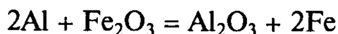


$$4B + 4NaOH + 3O_2 \overset{t^\circ}{=} 4NaBO_2 + 2H_2O$$

Смеси аморфного бора с $KMnO_4$ и PbO_2 при растирании загораются, а смеси с HIO_3 взрываются. При высоких температурах бор реагирует с большинством простых веществ, за исключением H_2, Ge, Te, инертных газов и ртути.

Алюминий, галлий и индий взаимодействуют с неметаллами (O_2, N_2, S, галогенами X_2 и др.), образуя соответствующие оксиды M_2O_3, нитриды MN, сульфиды M_2S_3, галогениды MX_3. В избытке металла могут быть получены низшие сульфиды (GaS, InS) и галогениды (InBr, $In[InBr_4]$). Таллий в этих условиях образует соединения со степенью окисления +1.

Из-за высокого сродства к кислороду ($\Delta G_f^\circ(Al_2O_3) = -1580$ кДж/моль) реакция окисления алюминия кислородом сопровождается выделением большого количества теплоты и используется для восстановления многих металлов из их оксидов, например:



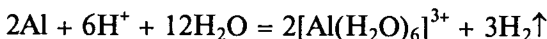
$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$$

Этот процесс, называемый *алюмотермией*, в некоторых случаях служит для получения сплавов железа (ферросплавов), марганца, хрома, ванадия и др.

Аналогичные термодинамические принципы лежат в основе *метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*. Метод заключается в инициировании экзотермической реакции в заранее приготовленной смеси металла (или его оксида) с углеродом, кремнием, бором и другими неметаллами. Начавшаяся реакция самопроизвольно поддерживается и распространяется за счет выделяющейся теплоты. При этом можно получать порошки тугоплавких твердых карбидов, силицидов, боридов и даже готовые изделия (резцы, стержни, кольца) из них, не требующие дополнительной обработки.

Со многими металлами алюминий и его аналоги образуют химические соединения — *интерметаллиды*, например $CuAl_2$, Al_2CuMg и др.

Металлы Al, Ga, In, Tl располагаются левее водорода в ряду напряжений, и их окисление водой и кислотами-неокислителями термодинамически возможно:



$$2Al + 6H^+ + 12H_2O = 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2\uparrow$$

Однако если растворение алюминия в кислотах-неокислителях протекает с заметной скоростью, с водой в обычных условиях он практически не взаимодействует из-за образования на поверхности алюминия тонкой (10^{-6}—10^{-4} мм) оксидной пленки, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. По той же причине алюминий устойчив к действию концентрированных растворов HNO_3 и H_2SO_4, что позволяет использовать алюминиевые емкости для транспортировки кислот.

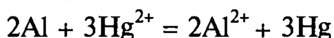
Если механическим путем или амальгамированием удалить защитную оксидную пленку, то алюминий и галлий реагируют с водой:



$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3{}^*\downarrow + 3H_2\uparrow$$

* Состав аморфного осадка $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (см. п. 4.7.2).

Для амальгамирования поверхность алюминия обрабатывают раствором $Hg(NO_3)_2$. Ртуть, выделившаяся в результате реакции



$$2Al + 3Hg^{2+} = 2Al^{2+} + 3Hg$$

растворяет алюминий и образует амальгаму — сплав Hg и Al. При этом нарушается целостность оксидной пленки, покрывающей металл, и алюминий энергично реагирует с водой, кислородом и др. Возникающая гальваническая пара Al—Hg также вносит вклад в увеличение скорости реакции.

Индий и таллий также растворяются в кислотах, но таллий (из-за понижения устойчивости соединений Tl(III)) при взаимодействии с кислотами-неокислителями образует соли Tl(I). Реакция таллия с галогеноводородными кислотами HX (X = Cl, Br, I) тормозится вследствие низкой растворимости галогенидов. Производные Tl(III) образуются при действии на Tl «царской водки» (три объема HCl(конц.) + один объем HNO_3(конц.)) и других сильных окислителей.

Оснóвные свойства соединений возрастают в ряду Al—Ga—In—Tl, а кислотные свойства убывают. Алюминий и галлий подобно некоторым типичным неметаллам реагируют со щелочами, которые растворяют защитный оксидный слой:



$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(H_2O)_2(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

По данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса координационное число Al в таких растворах равно 6, поэтому состав растворимых гидроксоалюминатов соответствует приведенной выше формуле. Индий и таллий проявляют оснóвные свойства и в отличие от Al и Ga в щелочах не растворяются.

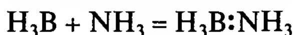
4.5. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ

4.5.1. Гидриды бора

Гидриды бора (или *бораны*) — один из самых необычных классов неорганических соединений с особыми структурными принципами организации химических связей, сложной стехиометрией, большим разнообразием химических реакций.

Бораны — ядовитые, неустойчивые молекулярные соединения с крайне неприятным запахом, хорошо растворимые в органических растворителях. С увеличением молекулярной массы растут их температуры плавления и кипения: при комнатной температуре диборан B_2H_6 — газ, пентаборан B_5H_9 — жидкость, а декаборан $B_{10}H_{14}$ — твердое вещество. Бораны химически активны, легко окисляются на воздухе и разлагаются водой.

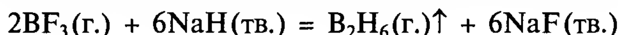
Моноборан BH_3 неустойчив. Из-за наличия трех связей B—H и четырех орбиталей атом бора в BH_3 координационно ненасыщен, и молекула BH_3 легко присоединяет молекулы или ионы с неподеленными электронными парами, например молекулу аммиака, образуя прочные молекулярные соединения:



$$H_3B + NH_3 = H_3B{:}NH_3$$

Моноборан BH_3 выделен конденсацией паров таких соединений при температуре жидкого азота.

Особое место среди гидридов бора занимает диборан B_2H_6, являющийся исходным веществом для получения всех остальных боранов. Его синтезируют восстановлением соединений бора гидридом натрия при нагревании (175 °С):



$$2BF_3(г.) + 6NaH(тв.) = B_2H_6(г.)\uparrow + 6NaF(тв.)$$

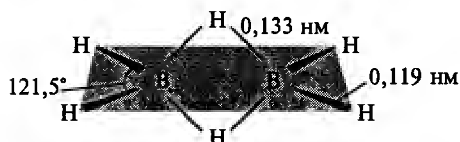
или алюмогидридом лития в эфирном растворе:



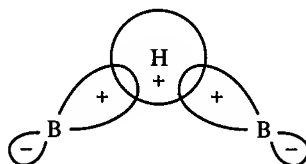
$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 = 2B_2H_6\uparrow + 3LiCl\downarrow + 3AlCl_3\downarrow$$

Молекула диборана построена из двух фрагментов BH_3 (рис. 4.3, *а*) таким образом, что два атома B и два соединяющих их мостиковых атома H_μ расположены в одной плоскости (плоскость рисунка), а четыре концевых атома H_t (по два для каждого атома B) — в перпендикулярной плоскости. Химическая связь между атомами бора отсутствует. Каждый атом B имеет по три валентных электрона, два из которых участвуют в образовании обычных двухцентровых двухэлектронных связей с концевыми атомами H_t. Таким образом, каждая группа BH_2 на связывание в фрагменте BH_3 может предоставить только по одному электрону. Очевидно, что для образования аналогичных связей с двумя мостиковыми атомами H_μ валентных электронов не хватает — бораны являются электронодефицитными соединениями.

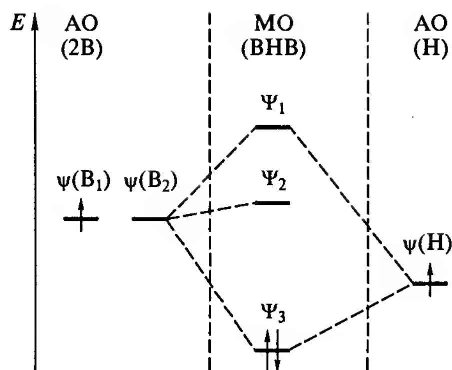
Для описания таких связей предложена схема трехцентровой двухэлектронной связи B—H—B (рис. 4.3, *б*). В методе молекулярных орбиталей смешивание двух атомных орбиталей бора $\psi(B_1)$ и $\psi(B_2)$ с орбиталью водорода $\psi(H)$ приводит к образованию трех МО: связывающей Ψ_1, несвязывающей Ψ_2 и разрыхляющей Ψ_3. Пара электронов (один от атома B и второй от атома H) занимает связывающую МО, создавая устойчивую мостиковую трехцентровую двухэлектронную связь B—H—B в боранах (рис. 4.3, *в*).



а



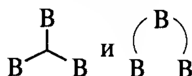
б



в

Рис. 4.3. Строение молекулы B_2H_6 (*а*) и образование (*б*, *в*) трехцентровой двухэлектронной связывающей молекулярной орбитали Ψ_1 из гибридных орбиталей $\psi(B_1) + \psi(B_2)$ двух атомов B_1 и B_2

Аналогичным образом в боридах и других соединениях формируются трехцентровые двухэлектронные связи B—B—B двух типов:



Дефицит электронов благоприятствует взаимодействию B_2H_6 с основаниями Льюиса — донорами электронных пар. При этом может происходить как гомолитическое расщепление молекулы на радикалы BH_3:

Высшие бораны. Высшие бораны — бесцветные, неустойчивые молекулярные соединения, температуры кипения их близки к температурам кипения углеводородов с аналогичной молекулярной массой. По строению и составу их разделяют на несколько типов. *Клозо-бораны* $[B_nH_n]^{2-}$, $n = 6 - 12$ (от греч. κλωβός — клетка), представляют собой анионные кластеры (рис. 4.4, *а*); нейтральные молекулы B_nH_{n+2} пока не получены. *Нидо-бораны* (от лат. nidus — гнездо) содержат незакрытые с одной стороны, нейтральные, например B_5H_9 (рис. 4.4, *б*), $B_{10}H_{14}$ (рис. 4.4, *г*), или анионные полиэдры общего состава B_nH_{n+4}, к их числу относится и диборан B_2H_6. *Арахно-бораны* (от греч. αράχνη — паутина) представляют собой полиэдры с двумя свободными вершинами. Они состоят из открытых кластеров, соответствующих формуле B_nH_{n+6}, например B_4H_{10} (рис. 4.4, *в*), B_5H_{11}, B_8H_{14}. *Гифо-бораны* (от греч. ὑφή — сеть) содержат наиболее открытые кластеры, в которых число свободных вершин равно трем: B_nH_{n+8}, например B_8H_{16}, $B_{10}H_{18}$. Наиболее сложным строением обладают *конжункто-бораны* (от лат. conjuncto — соединять вместе), состоящие из соединенных друг с другом фрагментов перечисленных выше типов.

Приняты названия боранов с указанием числа атомов бора в виде латинской приставки и числа атомов водорода арабской цифрой в скобках: B_2H_6 — диборан(6), B_5H_9 — пентаборан(9), B_6H_{10} — гексаборан(10). Названия анионов заканчиваются на -ат, число атомов водорода указывают по-латински перед «гидро»: $B_5H_8^-$ — октагидропентаборат, $B_{10}H_{14}^{2-}$ — тетрадекагидродекаборат.

Бораны — соединения с высокой реакционной способностью, их активность ослабевает с ростом молекулярной массы и зависит от строения молекул. Высокая химическая устойчивость клозо-боранов объясняется сильной делокализацией электронов, которую иногда называют «трехмерной ароматичностью».

Ион $B_3H_8^-$ (рис. 4.4, *д*) представляет собой треугольный кластер с двумя мостиковыми атомами H в плоскости треугольника. Терминальные атомы H расположены ниже и выше этой плоскости. Анион устойчив при комнатной температуре, обладает сильными восстановительными свойствами и служит интермедиатом при получении $B_{10}H_{14}$. В комплексах переходных металлов анион $B_3H_8^-$ действует как би- и тридентатный лиганд.

Среди боранов промежуточных размеров лучше остальных изучен пентаборан(9) (нидо-B_5H_9) (рис. 4.4, *б*), получаемый нагреванием смеси диборана с водородом при 225 °C. B_5H_9 — бесцветная летучая жидкость ($t_{кип} = 60$ °C), термически устойчив, но химически очень активен — самопроизвольно загорается на воздухе. Молекула имеет форму квадратной пирамиды, состоящей из атомов B, основание которой (B—B 0,178 нм) скреплено четырьмя мостиковыми связями B—H—B. Помимо этого, каждый атом бора образует по одной связи B—H. B_5H_9 является донором электронной пары, но может действовать и как слабая льюисова кислота.

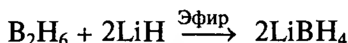
Из полиэдрических боранов наиболее изучен декаборан(14)* (нидо-$B_{10}H_{14}$) — бесцветные кристаллы ($t_{пл} = 100$ °C), нерастворимые в воде и растворимые

* *Greenwood N. N.* // Chem. Soc. Rev. 1992. P. 49.



$$B_2H_6 + 2{:}CO = 2H_3B{:}CO$$

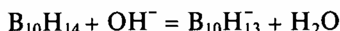
так и гетеролитический распад с образованием тетрагидроборатов:



$$B_2H_6 + 2LiH \xrightarrow{\text{Эфир}} 2LiBH_4$$

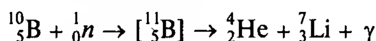
Тетрагидробораты — типичные восстановители. Среди них наиболее устойчивы соли щелочных металлов MBH_4. Их получают взаимодействием твердого гидрида натрия с галогенидами бора или эфирами борной кислоты:

в органических растворителях (рис. 4.4, *г*). В водно-спиртовом растворе он титруется как одноосновная кислота (pK_a 2,70) с потерей мостикового протона:



$$B_{10}H_{14} + OH^- = B_{10}H_{13}^- + H_2O$$

Перспективно использование производных высших боранов $Na_2[^{10}B_{12}H_{11}SH]$, обогащенных изотопом ^{10}B, для лечения раковых опухолей головного мозга в бор-нейтронозахватной терапии. При введении в организм это вещество селективно накапливается в раковых клетках. Изотоп ^{10}B имеет высокое сечение захвата* тепловых нейтронов, и при его облучении образуются нерадиоактивные частицы ^4_2He, ^7_3Li и мягкие гамма-фотоны:



$$^{10}_5B + ^1_0n \rightarrow [^{11}_5B] \rightarrow ^4_2He + ^7_3Li + \gamma$$

Все эти частицы характеризуются высокой линейной потерей энергии в тканях и небольшим суммарным пробегом, соизмеримым с размером клетки. Таким образом, достигается избирательный радиационный эффект, когда злокачественные клетки разрушаются без повреждения соседних здоровых тканей**.

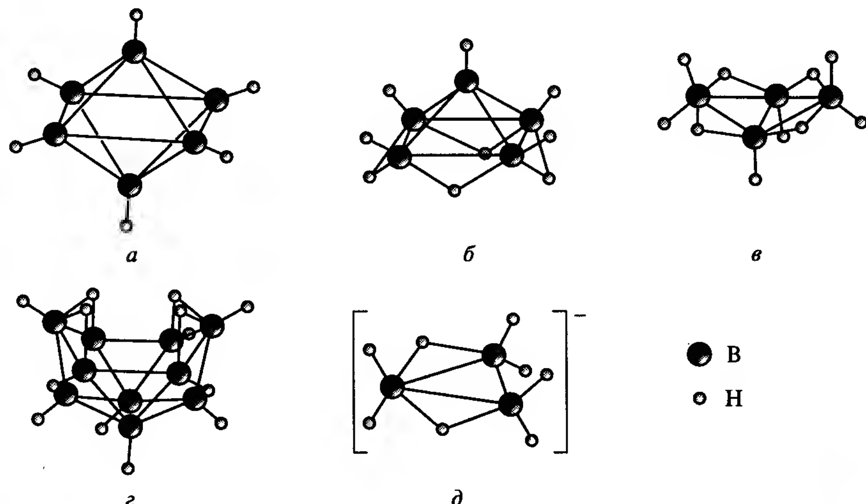


Рис. 4.4. Строение некоторых боранов:

а — клозо-$[B_6H_6]^{2-}$; *б* — нидо-B_5H_9; *в* — арахно-B_4H_{10}; *г* — нидо-$B_{10}H_{14}$; *д* — $B_3H_8^-$

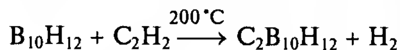
---

* Сечение захвата — вероятность захвата частицы ядром атома, измеряется в барнах (1 барн равен 10^{-28} $м^2$).

**Frontiers in Neutron Capture Therapy / Ed. M.F. Hawthorne. — N. Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 2001. — V. 2. — P. 1027.

Карбораны. *Карбораны*, которые правильнее называть карбоборанами, — это класс соединений со структурами, родственными изоэлектронным им боранам. Атомы бора и углерода расположены в вершинах полиэдров с треугольными гранями. Например, структура борана нидо-B_6H_{10} с четырьмя мостиковыми связями B—H—B лежит в основе четырех карборанов: CB_5H_9, $C_2B_4H_8$, $C_3B_3H_7$, $C_4B_2H_6$. Образование карборанов можно представить как процесс последовательного замещения атомов бора в боране на атомы углерода.

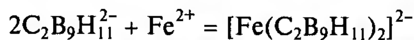
Карбораны, например клозо-1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ (рис. 4.5, *а*), образуются при нагревании смеси соответствующего борана с ацетиленом:



$$B_{10}H_{12} + C_2H_2 \xrightarrow{200\,^{\circ}C} C_2B_{10}H_{12} + H_2$$

В зависимости от молекулярной массы карбораны представляют собой летучие жидкости или твердые вещества. Для них характерны реакции присоединения, замещения, конденсации, внутримолекулярные перестройки.

Анионные нидо-карбораны могут выступать в качестве лигандов по отношению к катиону переходного металла, например железа (рис. 4.5, б):



$$2C_2B_9H_{11}^{2-} + Fe^{2+} = [Fe(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$$

Образующиеся при этом *металлокарбораны* способны стабилизировать атомы металлов в необычных степенях окисления (Cu^{+3}, Ni^{+4}, Ti^{+2}).

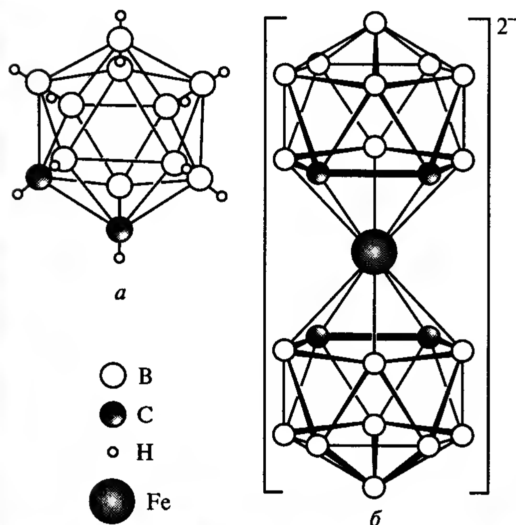
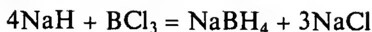
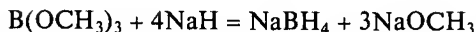


Рис. 4.5. Строение молекул:
а — карборана $C_2B_{10}H_{12}$; *б* — металлокарборана $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$

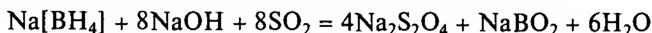


$$4NaH + BCl_3 = NaBH_4 + 3NaCl$$



$$B(OCH_3)_3 + 4NaH = NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

Тетрагидробораты* — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде, жидком аммиаке, аминах, а борогидрид лития — в эфире. $LiBH_4$ термически распадается выше 380 °С, остальные выдерживают нагревание до 580 °С. $NaBH_4$ является мягким восстановителем. Это ионное соединение, плавящееся без разложения при 505 °С. Его применяют в целлюлозно-бумажном производстве для отбеливания бумажной массы благодаря тому, что при взаимодействии с сернистым газом в щелочной среде образует сильный отбеливающий агент — дитионит натрия $Na_2S_2O_4$:



$$Na[BH_4] + 8NaOH + 8SO_2 = 4Na_2S_2O_4 + NaBO_2 + 6H_2O$$

Щелочные тетрагидробораты используются для нанесения металлических покрытий и создания контактов в электронных приборах.

---

* *Мальцева Н. Н., Хаин В. С.* Борогидрид натрия. — М.: Наука, 1985.

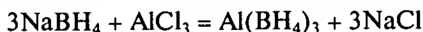
Концентрированная серная кислота разлагает борогидриды:



$$2Na[BH_4] + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + B_2H_6\uparrow + 2H_2\uparrow$$

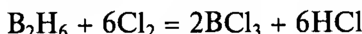
Реакция протекает настолько энергично, что реакционная смесь часто воспламеняется.

Важное комплексное соединение — борогидрид алюминия $Al(BH_4)_3$ представляет собой бесцветную жидкость ($t_{пл}$ = −65 °С, $t_{кип}$ = 45 °С), его синтезируют по реакции



$$3NaBH_4 + AlCl_3 = Al(BH_4)_3 + 3NaCl$$

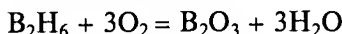
Хлорирование боранов приводит к разрыву связи В—В:



$$B_2H_6 + 6Cl_2 = 2BCl_3 + 6HCl$$

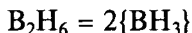
а взаимодействие с аммиаком — к образованию циклических тримеров: боразина $(HNBH)_3$ или боразола $(BNH)_3$.

На воздухе диборан легко воспламеняется:

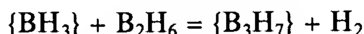


$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$$

а при нагревании без доступа воздуха разлагается на смесь высших боранов. Разложение протекает через неустойчивые интермедиаты BH_3, B_3H_7 и др. (приведены в фигурных скобках):



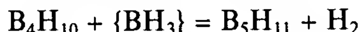
$$B_2H_6 = 2\{BH_3\}$$



$$\{BH_3\} + B_2H_6 = \{B_3H_7\} + H_2$$



$$\{BH_3\} + B_3H_7 = B_4H_{10}$$



$$B_4H_{10} + \{BH_3\} = B_5H_{11} + H_2$$

На последующих стадиях образуются бораны B_5H_9, B_6H_{10}, B_6H_{12} и наиболее устойчивый продукт $B_{10}H_{14}$ наряду с полимерным $(BH)_x$.

4.5.2. Строеиие и свойства боридов металлов

При взаимодействии бора с металлами образуются разнообразные бориды, в которых бор проявляет формально отрицательные степени окисления.

В боридах с повышенным содержанием металла [Mn_4B, M_3B (M = Co, Ni, Pd), M_7B_3 (M = Tc, Re, Ru), M_2B (M = Na, Mo, W)] атомы бора изолированы и расположены преимущественно в центрах тригональных призм из атомов металлов.

В боридах Cr_5B_3 и M_3B_2 (M = V, Nb, Ta) присутствуют изолированные пары В—В. Бориды MB (M = Ti, Hf, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni) образованы изолированными цепями из атомов бора. В структурах боридов M_3B_4 ((M = V, Nb, Cr, Mn) найдены двойные цепи из атомов бора.

Бориды MB_2 (M = Mg, Al) и M_2B_5 (M = Ni, Mo, W) образованы двумерными слоями, а бориды типа LaB_6 (рис. 4.6) — трехмерными каркасами из атомов бора.

В структурах боридов с высоким содержанием бора (MB_4, MB_{12}) сохраняются трехмерные фрагменты икосаэдров (см. рис. 4.2, *а*), в пустотах которых размещаются атомы металлов.

Несмотря на большие различия в размерах атомов, входящих в состав различных боридов, межатомные расстояния В—В почти постоянны и определяются прочными связями В—В.

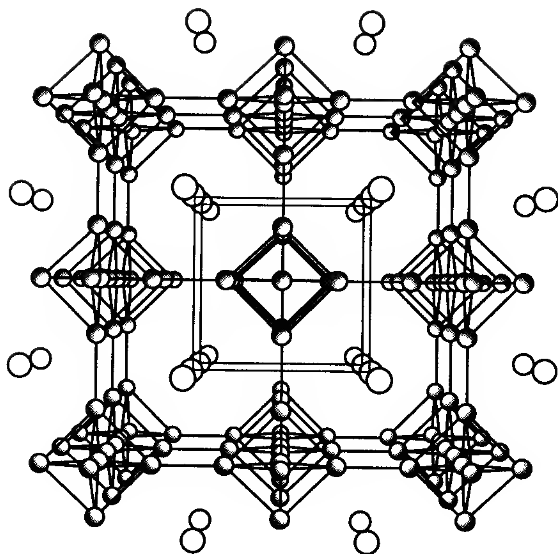


Рис. 4.6. Строение LaB_6 (октаэдры из атомов бора соединены в трехмерный каркас)

Бориды — исключительно твердые, химически инертные, огнеупорные материалы с температурой плавления и электропроводностью, часто превышающими аналогичные свойства исходных металлов. Например, диборид циркония ZrB_2 плавится выше 3000 °C, тогда как температура плавления циркония равна 1670 °C. По электропроводности борид TiB_2 в пять раз превосходит титан. Твердость карбида бора B_4C выше твердости карбида кремния и приближается к твердости алмаза.

Бориды металлов используют для создания высокотемпературных реакторов, защитных покрытий реактивных двигателей и лопаток газовых турбин. Эффективность захвата тепловых нейтронов изотопом ^{10}B (поперечное сечение захвата 3835 барн) более высокая, чем у любых других ядер. Благодаря этому бориды и карбиды бора служат материалом для регулирующих стержней в ядерных реакторах. В 2000 г. японскими исследователями открыты новые сверхпроводники на основе диборида магния MgB_2 с критической температурой $t_c = -233$ °C. Карбид бора в виде волокон используется для упрочнения различных материалов. Такие волокна получают взаимодействием смеси $BCl_3 + H_2$ с углеродными волокнами при 1630 °C:



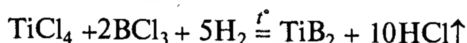
$$4BCl_3 + 6H_2 + C \overset{t^\circ}{=} B_4C + 12HCl\uparrow$$

Бориды металлов синтезируют восстановлением смеси B_2O_3 с оксидами металлов углеродом при 2000 °C:



$$V_2O_5 + B_2O_3 + 8C \overset{t^\circ}{=} 2VB + 8CO\uparrow$$

взаимодействием простых веществ, а также восстановлением смесей летучих галогенидов металлов и бора водородом:



$$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \overset{t^\circ}{=} TiB_2 + 10HCl\uparrow$$

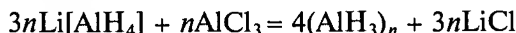
Некоторые бориды активных металлов (MgB_2, AlB_2) разлагаются водой, образуя смесь различных боранов. Большинство боридов (AlB_{12}, CaB_6, ZrB_2 и др.) водой не разлагаются.

4.5.3. Гидриды алюмииия, галлия, индия и таллия

Прочность ковалентных связей M—H гидридов элементов 13-й группы убывает из-за увеличения их атомных радиусов и уменьшения степени перекры-

вания атомных орбиталей M и водорода. Свойства гидридов металлов существенно отличаются от гидридов бора. В обычных условиях гидриды Al, Ga, In, Tl — твердые нелетучие вещества, нерастворимые в полярных растворителях.

Структура кристаллического гидрида алюминия $(AlH_3)_n$ построена из октаэдров AlH_6, объединенных шестью трехцентровыми двухэлектронными связями Al—H—Al в бесконечный каркас. Соединение неустойчиво и выше 150 °C разлагается, активно реагирует с водой с выделением водорода. Гидрид алюминия образуется при взаимодействии избытка алюмогидрида лития $LiAlH_4$ с $AlCl_3$ в безводном диэтиловом эфире (Et_2O):

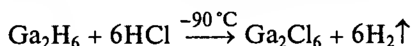


$$3n\mathrm{Li[AlH_4]} + n\mathrm{AlCl_3} = 4(\mathrm{AlH_3})_n + 3n\mathrm{LiCl}$$

с последующим добавлением бензола и отгонкой растворителя для разрушения промежуточных продуктов — эфиратов переменного состава $AlH_3 \cdot (Et_2O)_n$.

Структура газообразного галлана Ga_2H_6 похожа на структуру борана B_2H_6 (см. рис. 4.3). В твердом гидриде галлия фрагменты GaH_3 соединяются трехцентровыми двухэлектронными мостиковыми связями Ga—H—Ga в полимер $(GaH_3)_n$ ($n \le 4$). Гидрид галлия синтезируют аналогично гидриду алюминия.

Гидриды галлия, индия и таллия малоустойчивы, легко разлагаются уже при комнатной температуре, обладают высокой реакционной способностью:



$$\mathrm{Ga_2H_6} + 6\mathrm{HCl} \xrightarrow{-90\,^\circ\mathrm{C}} \mathrm{Ga_2Cl_6} + 6\mathrm{H_2}\uparrow$$

Важное значение имеют комплексные гидриды M^IMH_4, где M^I — щелочной металл, M = Al, Ga, In, Tl. Из них наиболее важны борогидрид $LiBH_4$ (см. п. 4.5.1) и алюмогидрид $LiAlH_4$ лития.

Тетрагидроалюминат лития (или литийалюмогидрид) $LiAlH_4$ — белое нелетучее вещество, легко разлагающееся в присутствии следов влаги:



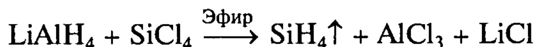
$$\mathrm{LiAlH_4} + 4\mathrm{H_2O} = \mathrm{LiOH} + \mathrm{Al(OH)_3}\downarrow + 4\mathrm{H_2}\uparrow$$

что используется для осушения органических растворителей. Его получают перемешиванием суспензии гидрида LiH в эфирном растворе $AlCl_3$:



$$4\mathrm{LiH} + \mathrm{AlCl_3} = \mathrm{LiAlH_4} + 3\mathrm{LiCl}$$

$LiAlH_4$ — ковалентное соединение, построенное из тетраэдрических группировок AlH_4^-, соединенных мостиковыми атомами Li. Это соединение — сильнейший восстановитель, его используют при синтезе гидридов Si, S, P, C, Ge, Sn и др.:



$$\mathrm{LiAlH_4} + \mathrm{SiCl_4} \xrightarrow{\text{Эфир}} \mathrm{SiH_4}\uparrow + \mathrm{AlCl_3} + \mathrm{LiCl}$$

С помощью алюмогидрида алкены восстанавливают в алканы, кетоны R_2CO — в спирты R_2CHOH, нитросоединения RNO_2 — в амины RNH_2 и т.д.

Термическая устойчивость гидридов ослабевает в ряду B—Al—Ga—In—Tl, а склонность к гидролизу усиливается для простых $ЭH_3$ и комплексных гидридов. Например, температура разложения в указанном ряду понижается:

$$\mathrm{LiBH_4}\,(380\,^\circ\mathrm{C}) > \mathrm{LiAlH_4}\,(100\,^\circ\mathrm{C}) > \mathrm{LiGaH_4}\,(5\,^\circ\mathrm{C}) > \mathrm{LiInH_4}\,(0\,^\circ\mathrm{C}) \approx \mathrm{LiTlH_4}\,(0\,^\circ\mathrm{C})$$

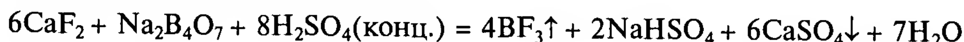
4.6. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ

Галогениды бора по строению и свойствам существенно отличаются от галогенидов других элементов 13-й группы.

Галогениды бора. Известны четыре высших галогенида бора (табл. 4.4). Все они состоят из молекул BX_3, имеющих форму правильного треугольника, в центре которого расположен атом бора в состоянии sp^2-гибридизации. Связи B—X оказываются короче рассчитанных для одинарной σ-связи. Это объясняется взаимодействием вакантных p_z-орбиталей атомов бора и заполненных p_z-орбиталей атомов галогена (рис. 4.7, *а*), которое приводит к образованию делокализованной молекулярной орбитали (рис. 4.7, *б*). Галогениды бора мономерные в отличие от полимерных тригалогенидов Al, Ga, In, Tl, что обусловлено повышенной кратностью связи B—X. С увеличением размера атомов галогенов перекрывание *p*-орбиталей уменьшается, степень π-связывания постепенно ослабевает, поэтому прочность связей B—X и устойчивость молекул BX_3 падают (см. табл. 4.4), а льюисова кислотность возрастает.

В ряду галогенидов бора от фторида к иодиду межмолекулярные взаимодействия усиливаются, благодаря чему растут температуры плавления и кипения (см. табл. 4.4). При обычных условиях BF_3 и BCl_3 — газы, BBr_3 — жидкость, а BI_3 — летучее твердое вещество.

Трифторид BF_3 получают фторированием боратов:



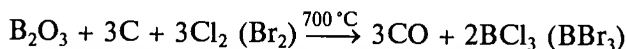
$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4(\text{конц.}) = 4BF_3\uparrow + 2NaHSO_4 + 6CaSO_4\downarrow + 7H_2O$$

борной кислоты или ее ангидрида:



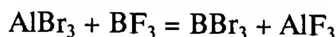
$$B_2O_3 + 6NaBF_4 + 3H_2SO_4(\text{конц.}) = 8BF_3\uparrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

а BCl_3 и BBr_3 — прямым синтезом, галогенированием смеси оксида бора с углеродной сажей:



$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2\ (Br_2) \xrightarrow{700\,^\circ C} 3CO + 2BCl_3\ (BBr_3)$$

или пропусканием трифторида бора над галогенидом алюминия:



$$AlBr_3 + BF_3 = BBr_3 + AlF_3$$

Таблица 4.4

Свойства тригалогенидов бора

Свойство	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Длина связи B—X, нм	0,130	0,175	0,187	0,203
Энергия связи B—X, кДж/моль	646	444	368	267
Энтальпия образования ΔH_f°, кДж/моль (298 K)	–1137	–427	–243	–38
$t_{пл}$, °C	–128	–107	–46	–50
$t_{кип}$, °C	–100	13	90	209*

* Разлагается.

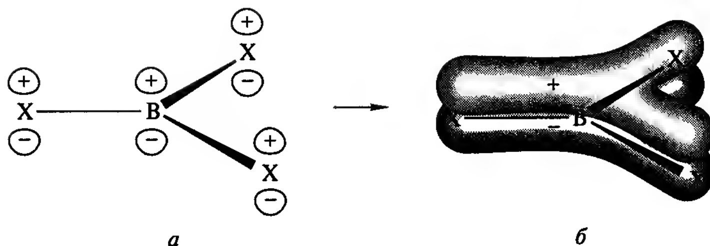


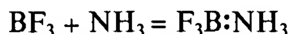
Рис. 4.7. Схема образования $p\pi$-$p\pi$-связей в тригалогенидах бора:
а — взаимодействие четырех *р*-орбиталей; *б* — образование делокализованной молекулярной орбитали

Трииодид BI_3 образуется при взаимодействии борогидрида лития $LiBH_4$ с иодом при –78 °С:

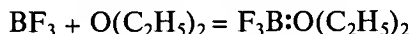


$$LiBH_4 + 4I_2 = BI_3 + 4HI + LiI$$

Тригалогениды бора — сильные кислоты Льюиса (акцепторы электронов) и легко взаимодействуют с молекулами — донорами электронов, т. е. основаниями Льюиса:



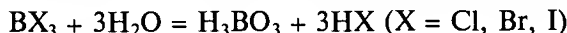
$$BF_3 + NH_3 = F_3B{:}NH_3$$



$$BF_3 + O(C_2H_5)_2 = F_3B{:}O(C_2H_5)_2$$

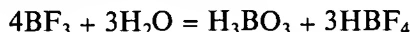
при этом sp^2-гибридизация орбиталей переходит в sp^3-гибридизацию, плоская молекула приобретает пирамидальную конфигурацию, и координационное число атома бора повышается до четырех.

Кислотность соединений BX_3 проявляется и в их склонности к гидролизу. Хлорид, бромид и иодид дымят на влажном воздухе, а водой мгновенно разлагаются:



$$BX_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HX \ (X = Cl, Br, I)$$

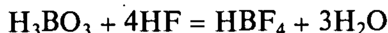
Фторид медленно взаимодействует с водой:



$$4BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBF_4$$

При пропускании BF_3 через ледяную воду может быть выделен гидрат $BF_3 \cdot 2H_2O$, имеющий ионное строение: $H_3O^+[BF_3OH]^-$.

Тетрафтороборная кислота HBF_4, образующаяся при гидролизе BF_3, гораздо сильнее плавиковой (pK_a равна –0,2) и подобно ей ядовита. Она существует только в растворах, которые готовят, растворяя борную кислоту в 40 %-м растворе HF:



$$H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$$

Нейтрализацией растворов тетрафтороборной кислоты получают ее соли — тетрафторобораты. Они более устойчивы, чем кислота, и плавятся без разложения. $Na[BF_4]$ удобно получать фторированием буры:



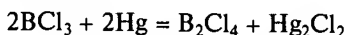
$$14HF + Na_2B_4O_7 + 2NaF = 4NaBF_4 + 7H_2O$$

Свежеприготовленные растворы тетрафтороборатов щелочных металлов имеют нейтральную среду, однако при хранении они постепенно подщелачиваются за счет слабого гидролиза.

Кислоту HBF_4 и ее соли используют в качестве компонентов антикоррозионных покрытий, для нанесения защитных металлических пленок, в производстве ионообменных и ионоселективных мембран, в металлургии для получения сплавов Al—B и нержавеющей стали. Некоторые тетрафторобораты активны в качестве катализаторов органических реакций.

Для бора известны также низшие галогениды B_2X_4 (X = F, Cl, Br, I) и B_nX_n (X = Cl, n = 4, 7, 12). Они содержат связи B—B и все, за исключением B_4Cl_4, мало устойчивы: самопроизвольно загораются на воздухе, а при комнатной температуре разлагаются.

Хлорид B_2Cl_4 представляет собой бесцветную неустойчивую жидкость ($t_{пл}$ = −93 °C), разлагающуюся при комнатной температуре; его синтезируют взаимодействием паров BX_3 и ртути в электрическом разряде:



$$2BCl_3 + 2Hg = B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2$$

При взаимодействии B_2Cl_4 с водой образуется неустойчивая гипоборная кислота $B_2(OH)_4$.

Галогениды алюминия, галлия, индия и таллия. Для алюминия, галлия, индия и таллия известны галогениды состава MX_3, MX_2 и MX. Наибольшее значение имеют тригалогениды, некоторые их свойства представлены в табл. 4.5.

Трифториды существенно отличаются по своим свойствам от других тригалогенидов: они характеризуются высокими температурами плавления и энтальпиями образования. Трифторид таллия менее устойчив и при плавлении разлагается. Все остальные трифториды MF_3 имеют низкое давление пара и в паровой фазе находятся в виде мономерных молекул MF_3. Все они малорастворимы в воде за исключением TlF_3, который полностью гидролизуется с обра-

Таблица 4.5

Свойства тригалогенидов алюминия, галлия, индия и таллия

MX_3	КЧ*	$t_{пл}$, °C	ΔH_f°, кДж/моль
AlF_3	6	1290	1498
$AlCl_3$	6	193	707
$AlBr_3$	4	98	527
AlI_3	4	190	310
GaF_3	6	>1000	1163
$GaCl_3$	4	78	523
$GaBr_3$	4	122	385
GaI_3	4	212	213
InF_3	6	1170	1029
$InCl_3$	6	586**	537
$InBr_3$	6	420**	418
InI_3	4	199	343
TlF_3	6	550**	573
$TlCl_3$***	6	155**	359

* Координационное число элемента 13-й группы.

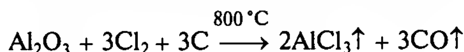
** Разлагается.

*** В соединениях $TlBr_3$ и TlI_3 координационное число Tl равно шести.

зованием осадка гидроксида таллия(III). Безводные трифториды состоят из октаэдров MF_6, соединенных общими вершинами в бесконечные трехмерные каркасы. Эта структура родственна ReO_3. Подобно фториду бора они являются кислотами Льюиса, хотя их акцепторные свойства резко убывают вниз по группе. Свойства льюисовой кислоты AlF_3 проявляет при образовании комплексных фторидов, например криолита Na_3AlF_6.

Хлориды, бромиды и иодиды в отличие от фторидов имеют либо слоистую либо молекулярную структуру. Твердые $AlCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$, $TlBr_3$, TlI_3 построены из октаэдров MX_6, соединенных вершинами в трехмерную сетку. Остальные тригалогениды в твердом виде состоят из димерных молекул M_2X_6, со-

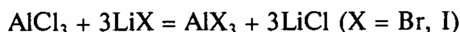
Безводный хлорид алюминия. Среди галогенидов металлов 13-й группы наиболее важен трихлорид алюминия. Безводный $AlCl_3$ представляет собой бесцветные блестящие чешуйки, образующиеся при хлорировании или гидрохлорировании металла, а также при пропускании хлора над смесью корунда с углем:



$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \xrightarrow{800\,^\circ C} 2AlCl_3\uparrow + 3CO\uparrow$$

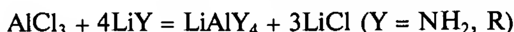
При нагревании до 180 °C $AlCl_3$ возгоняется. Хлорид алюминия хорошо растворим в этиловом спирте и воде. При охлаждении концентрированного водного раствора может быть выделен кристаллогидрат $[Al(OH_2)_6]Cl_3$.

Хлорид $AlCl_3$ используется для получения других безводных галогенидов:



$$AlCl_3 + 3LiX = AlX_3 + 3LiCl \ (X = Br, I)$$

а также комплексных амидов и металлоорганических соединений:



$$AlCl_3 + 4LiY = LiAlY_4 + 3LiCl \ (Y = NH_2, R)$$

Безводный $AlCl_3$ находит применение как катализатор в реакциях Фриделя—Крафтса.

Твердый трихлорид алюминия состоит из слоев, образованных октаэдрами $AlCl_6$, соединенными общими ребрами (рис. 4.8, *в*, *г*). Координационное число алюминия равно шести. При нагревании и повышенном давлении вещество плавится, превращаясь в подвижную жидкость. Жидкость и пары́ над ней состоят из молекул Al_2Cl_6 (рис. 4.8, *б*), напоминающих молекулы диборана. Координационное число атома алюминия при этом понижается до 4, удельный объем почти удваивается, электропроводность практически исчезает. Димеры Al_2Cl_6 устойчивы в паре до 230 °C, выше этой температуры пар состоит из молекул $AlCl_3$, имеющих форму плоского треугольника (рис. 4.8, *а*).

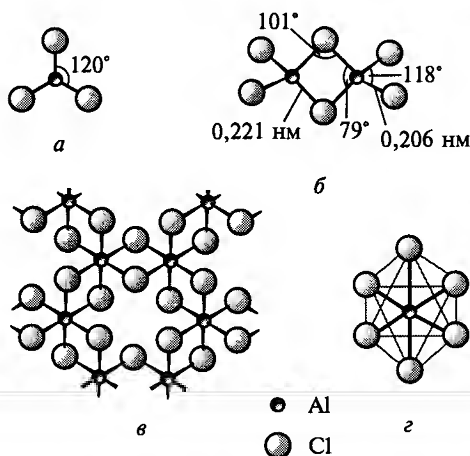


Рис. 4.8. Строение хлорида алюминия в паре (*а*), расплаве (*б*) и в кристалле (*в*, *г*):

в — один из слоев, вид сверху (слой состоит из трех рядов атомов — верхнего (Cl), среднего (Al) и нижнего (Cl)); *г* — окружение одного из атомов алюминия

ставленных из двух искаженных тетраэдров MX_4, объединенных общим ребром. Они испаряются также в виде димеров, которые при сильном повышении температуры диссоциируют на мономеры MX_3.

В отличие от галогенидов бора хлориды, бромиды и иодиды металлов 13-й группы не полностью гидролизуются водой, а образуют растворы, из которых они выделяются в виде кристаллогидратов, например $AlBr_3 \cdot 6H_2O$, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$.

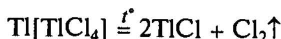
Проявляя свойства кислот Льюиса, тригалогениды MX_3 образуют разнообразные комплексные соединения, например $Al(NH_3)_3Cl_3$, $InCl_3(H_2O)_3$. В водных растворах хлоридов этих металлов присутствуют комплексы, в состав которых входят хлорид-ионы, например $[InCl_6]^{3-}$, $[InCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[InCl_4(H_2O)_2]^{-}$. В ряду однотипных тригалогенидов (MF_3, MCl_3, MBr_3, MI_3) при переходе от Al к Tl устойчивость безводных тригалогенидов понижается, о чем свидетельствует изменение их температур плавления и энтальпий образования (см. табл. 4.5). Это объясняется уменьшением энергии кристаллической решетки при увеличении размеров соответствующих катионов и анионов.

Тригалогениды таллия менее стабильны по сравнению с тригалогенидами других металлов 13-й группы и отличаются от них химическими свойствами. Так, $TlCl_3$ уже при 80 °C отщепляет хлор:



$$2TlCl_3 \overset{t^\circ}{=} Tl[TlCl_4] + Cl_2\uparrow$$

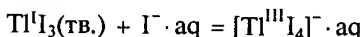
а при 180 °C образует монохлорид:



$$Tl[TlCl_4] \overset{t^\circ}{=} 2TlCl + Cl_2\uparrow$$

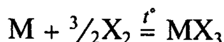
Аналогичная диссоциация $GaCl_3$ начинается лишь при 1030 °C.

$TlCl_3$ и $TlBr_3$ растворимы в воде, спиртах и являются сильными окислителями. Черный трииодид TlI_3 изоморфен трииодидам одновалентных катионов NH_4I_3 и CsI_3 и содержит линейный ион I_3^-. Таким образом, TlI_3 представляет собой соединение Tl^{I}, а не Tl^{III}. Однако в присутствии избытка ионов I^- состояние Tl^{III} стабилизируется благодаря образованию комплексов:



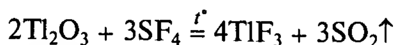
$$Tl^{I}I_3(\text{тв.}) + I^- \cdot aq = [Tl^{III}I_4]^- \cdot aq$$

Безводные тригалогениды нельзя получить обезвоживанием гидратов из-за протекания необратимого гидролиза; их синтезируют из простых веществ:



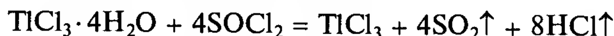
$$M + {}^3\!/_2X_2 \overset{t^\circ}{=} MX_3$$

галогенированием оксидов:



$$2Tl_2O_3 + 3SF_4 \overset{t^\circ}{=} 4TlF_3 + 3SO_2\uparrow$$

а также обезвоживанием кристаллогидратов:

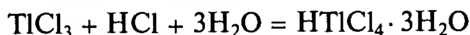


$$TlCl_3 \cdot 4H_2O + 4SOCl_2 = TlCl_3 + 4SO_2\uparrow + 8HCl\uparrow$$

Трииодид таллия получают испарением эквимолярного раствора соли Tl(I) и I_2 в концентрированной HI.

Таллий в отличие от остальных элементов группы образует устойчивые комплексы с хлорид-ионами. Координационное число металла в них может быть равным как четырем, так и шести. При осторожном упаривании раствора три-

хлорида таллия в концентрированной соляной кислоте образуются игольчатые кристаллы тетрахлороталлиевой кислоты:



$$TlCl_3 + HCl + 3H_2O = HTlCl_4 \cdot 3H_2O$$

Из водных растворов хлоридов таллия(III) и калия кристаллизуются комплексы K_3TlCl_6, $K_4Tl_2Cl_{10}$. В последнем комплексе анион образован двумя октаэдрами $[TlCl_6]$, связанными общим ребром.

Для металлов 13-й группы получены различные типы низших галогенидов. Для алюминия моногалогениды AlX обнаружены масс-спектрометрически в газовой фазе и конденсацией при температуре жидкого азота выделены в твердом виде. Неустойчивость моногалогенидов AlX в твердом состоянии связана с легкостью их диспропорционирования:



$$3AlX = 2Al + AlX_3$$

Из раствора AlBr в тетрагидрофуране выделены кристаллы кластера $Al_{22}Br_{20}$, в котором атомы Al лежат в вершинах пентагондодекаэдра*.

Устойчивость соединений в низшей степени окисления возрастает вниз по группе, для таллия степень окисления +1 наиболее характерна. Свойства соединений Tl(I) похожи на свойства соответствующих галогенидов серебра. Хлорид таллия(I) TlCl служит исходным веществом для синтеза многих соединений таллия. Он представляет собой бесцветные кристаллы со структурой CsCl, малорастворимые в воде (0,33 г в 100 г H_2O при 20 °C). На свету это вещество темнеет, так как разлагается на таллий и хлор.

Помимо моногалогенидов MX для Ga, In и Tl выделены и дигалогениды M_2X_4 (X = Cl, Br), представляющие собой соединения со смешанными валентностями $M^I[M^{III}X_4]$. Они неустойчивы и также легко диспропорционируют.

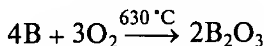
4.7. ОКСИДЫ, ОКСОКИСЛОТЫ, ОКСОАНИОНЫ И ГИДРОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ

Для всех элементов 13-й группы характерно образование оксидов и их производных в высшей степени окисления +3. Для таллия устойчивы соединения со степенью окисления +1.

4.7.1. Кислородные соединения бора

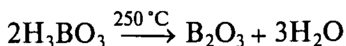
К важнейшим кислородным соединениям бора относятся оксид бора B_2O_3, борные кислоты и их соли — бораты.

Оксид бора B_2O_3. Получают окислением бора кислородом:



$$4B + 3O_2 \xrightarrow{630\,^\circ C} 2B_2O_3$$

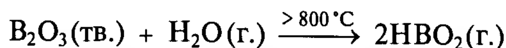
или тщательным обезвоживанием расплавленной H_3BO_3:



$$2H_3BO_3 \xrightarrow{250\,^\circ C} B_2O_3 + 3H_2O$$

* *Klemp C., Koppe R., Weckert E., Schnockel H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 1740.

Кристаллический B_2O_3 ($t_{пл}$ = 577 °C, $t_{кип}$ = 1860 °C) построен из плоских треугольников BO_3, соединенных общими вершинами в трехмерную структуру. Расплав B_2O_3 склонен к переохлаждению. Образующаяся из него стекловидная масса состоит из частично упорядоченных треугольников BO_3, соединенных в циклы. В расплавленном B_2O_3 легко растворяются оксиды многих металлов, что используют для получения окрашенных стекол (например, синих с CoO), а также при пайке для очистки поверхности металлов от их оксидов. Боратные стекла часто используют в качестве слоев и покрытий, защищающих поверхность изделий от окисления. При нагревании выше 1450 °C оксид бора испаряется в виде мономерных молекул. Летучесть B_2O_3 значительно повышается в присутствии водяных паров из-за образования летучей метаборной кислоты:



$$B_2O_3(\text{тв.}) + H_2O(\text{г.}) \xrightarrow{>800\,°C} 2HBO_2(\text{г.})$$

При повышенных температурах B_2O_3 восстанавливается до бора щелочными металлами, магнием, алюминием, а также углеродом.

Аморфный B_2O_3 растворяется в воде с заметным разогреванием ($\Delta H°$ = = –76,3 кДж/моль), превращаясь в смесь борных кислот.

Ортоборная (борная) кислота $B(OH)_3$ (H_3BO_3). Это конечный продукт гидролиза растворимых соединений бора, например буры $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$:



$$Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O + H_2SO_4 = 4B(OH)_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O$$

Борная кислота представляет собой жирные на ощупь чешуйчатые кристаллы, в структуре которых (рис. 4.9, *а*) молекулы $B(OH)_3$ связаны в плоские слои за счет водородных связей —OH···O. Отдельные слои соединены друг с другом слабыми межмолекулярными связями и находятся на значительном расстоянии друг от друга.

H_3BO_3 растворяется в воде (4,3 г в 100 г воды при 20 °C) и является слабой одноосновной кислотой. В отличие от обычных кислот ее кислотные свойства

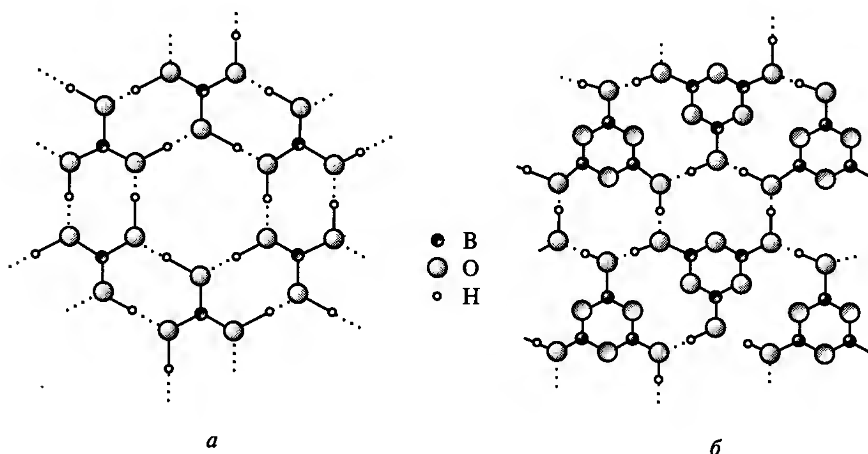


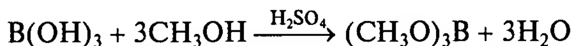
Рис. 4.9. Части слоя ортоборной $B(OH)_3$ (*а*) и метаборной HBO_2 (*б*) кислоты (сплошными линиями показаны ковалентные связи, пунктирными линиями — водородные связи)

обусловлены не отщеплением иона водорода, а присоединением гидроксильной группы молекулы воды, выступающей в роли основания Льюиса:



$$B(OH)_3 + H{-}OH \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+,\ pK_a\ 9{,}25\ (25\,^\circ C)$$

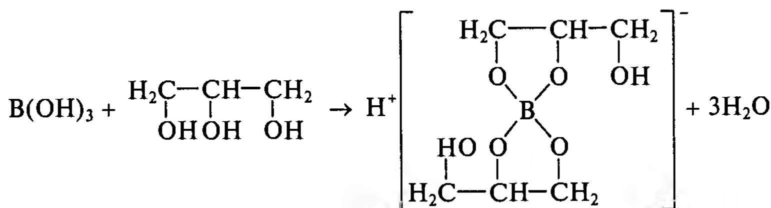
Кислотные свойства H_3BO_3 проявляются в том, что в присутствии концентрированной H_2SO_4 (как водоотнимающего средства) со спиртами она образует эфиры:



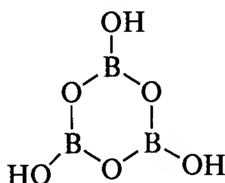
$$B(OH)_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3O)_3B + 3H_2O$$

Благодаря высокой прочности ковалентной связи B—O внутри молекулы и, наоборот, слабому межмолекулярному взаимодействию эти эфиры летучи. Их пары при поджигании на воздухе сгорают зеленым пламенем. Эта реакция служит для качественного обнаружения соединений бора.

Взаимодействие с глицерином приводит к образованию комплексной кислоты, по силе превосходящей борную:



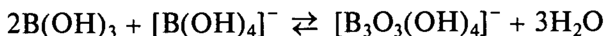
При частичной дегидратации выше 100 °C из $B(OH)_3$ образуются метаборные кислоты $(HBO_2)_n$. Например, в триметаборной кислоте $(HBO_2)_3$ (или $B_3O_3(OH)_3$) три группы BO_3 объединены через атомы кислорода в замкнутые циклы:



которые образуют слои за счет водородных связей (рис. 4.9, *б*).

По сравнению с мономерной $B(OH)_3$ в триметаборной кислоте в три раза уменьшается количество —OH-групп, приходящихся на один атом бора. Мостиковые атомы кислорода оттягивают на себя часть электронной плотности от связей B—OH, делая связи H—O более полярными и увеличивая тем самым силу метаборной кислоты за счет индукционного эффекта.

В свободном виде выделены и другие борные кислоты, например тетраборная кислота $H_2B_4O_7$ (pK_{a1} 4,1, pK_{a2} 5,1). Они образуются в результате процессов поликонденсации:



$$2B(OH)_3 + [B(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_3O_3(OH)_4]^- + 3H_2O$$



$$2B(OH)_3 + 2[B(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O$$

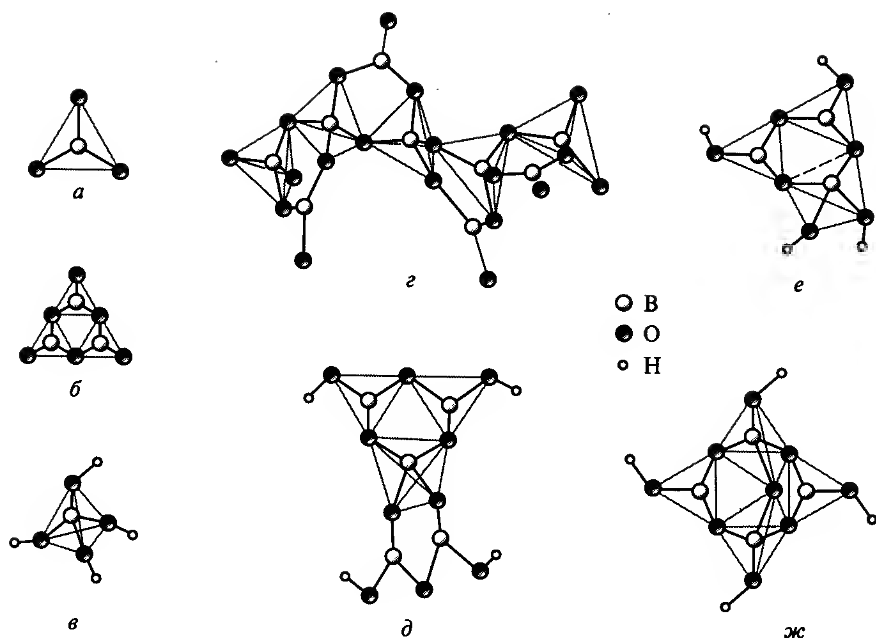


Рис. 4.10. Строение борат-анионов:
а — BO_3^{3-}; *б* — $B_3O_6^{3-}$; *в* — $B(OH)_4^-$; *г* — $(BO_2)_n^{n-}$; *д* — $B_5O_6(OH)_4^-$; *е* — $B_3O_3(OH)_4^-$; *ж* — $B_4O_5(OH)_4^{2-}$

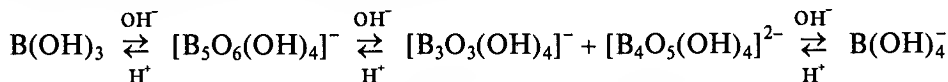
Бораты. Это соли борных кислот. Благодаря легкости перестраивания связей B—O—B и различным комбинациям бора с координационными числами 3 и 4 существуют многочисленные варианты связывания треугольных BO_3^{3-} и тетраэдрических $[B(OH)_4]^-$ групп в многоядерные полиборатные анионы. В этом смысле бораты подобны силикатам и фосфатам.

Строение некоторых боратных анионов представлено на рис. 4.10. Общий заряд аниона определяется числом концевых атомов кислорода и тетраэдрических атомов бора, каждый из которых несет один отрицательный заряд. Мономерные треугольные группы BO_3 (рис. 4.10, *а*) существуют в ортоборате лития Li_3BO_3, циклические группы $B_3O_6^{3-}$ (рис. 4.10, *б*) — в метаборате натрия $[NaBO_2]_3$.

Тетраэдры $B(OH)_4^-$ существуют в тетрагидроксоанионе (рис. 4.10, *в*), а также в пероксоборате $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$, который получают при взаимодействии H_3BO_3 с пероксидом H_2O_2 в щелочной среде. Пероксоборат (известен под названием перборат) — важная составная часть моющих средств. При гидролизе пербората образуется H_2O_2, действующая как мягкое отбеливающее средство.

Наиболее сложными оказываются многоядерные анионы, образованные соединением одновременно треугольных BO_3 и тетраэдрических BO_4 единиц. Они могут объединяться в бесконечные цепи (так построены многие метабораты, например $AgBO_2$ (рис. 4.10, *г*) либо в циклы (рис. 4.8, *д*, *е*, *ж*). Минерал бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ содержит четырехъядерные анионы $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ (рис. 4.10, *ж*), в которых чередующиеся единицы BO_4 и BO_3 связаны общими вершинами. Таким образом, формулу буры правильнее записывать в виде $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$.

Состав водных растворов боратов зависит от pH, концентрации и температуры. Например, при нейтрализации 0,4 М раствора $B(OH)_3$ избытком щелочи происходит процесс поликонденсации* с образованием изополиборатов с характерными связями B—O—B (см. рис. 4.10):

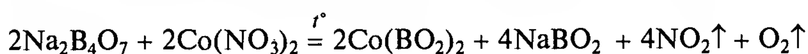


$$B(OH)_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B_5O_6(OH)_4]^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [B_3O_3(OH)_4]^- + [B_4O_5(OH)_4]^{2-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} B(OH)_4^-$$

При подкислении полученных растворов процесс идет в обратную сторону и выделяется ортоборная кислота.

В сильнощелочных растворах преобладает тетрагидроксоборат-ион $[B(OH)_4]^-$. Он может быть выделен в виде натриевой или калиевой соли при действии на борную кислоту концентрированным раствором щелочи. В нейтральных и слабощелочных водных растворах боратов реализуются сложные равновесия между различными анионными формами. Положение равновесия зависит от природы катиона — его заряда и радиуса. Например, нейтрализация борной кислоты 2 М раствором LiOH приводит к кристаллизации ортобората $[Li(H_2O)_4][B(OH)_4]\cdot 2H_2O$, 2 М раствором NaOH — буры $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$, 2 М раствором KOH — пентабората $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$, а насыщенным раствором гидроксида кальция — $Ca_3[B_3O_3(OH)_6]_2\cdot 2H_2O$**.

Бура представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде (2,5 г в 100 г H_2O при 20 °C). При 60,8 °C плавится, превращаясь в гидрат $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 3H_2O$, при 161 °C полностью отдает внешнесферную воду, а при 380 °C полностью обезвоживается, образуя стеклообразный тетраборат $Na_2B_4O_7$. Бура входит в состав флюсов для сварки и пайки металлов, средств защиты от коррозии и гниения, шихты для эмалей и глазурей. При сплавлении с солями или оксидами металлов образует окрашенные стекла — перлы:



$$2Na_2B_4O_7 + 2Co(NO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} 2Co(BO_2)_2 + 4NaBO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

4.7.2. Оксиды и гидроксиды алюминия, индия и таллия

Известны различные кристаллические формы оксида, гидроксида и оксогидроксида алюминия: корунд α-Al_2O_3, диаспор α-AlOOH, байерит α-$Al(OH)_3$, бемит γ-AlOOH, гиббсит γ-$Al(OH)_3$. Некоторые из них существуют в природе как минералы и драгоценные камни — рубин, сапфир, аметист.

Корунд α-Al_2O_3 представляет собой белый тугоплавкий ($t_{пл}$ = 2045 °C) порошок плотностью 4,0 г/см^3, по твердости близкий к алмазу, химически инертный. Он не взаимодействует с растворами кислот и щелочей и может быть растворен лишь в расплавленной щелочи. Высокая устойчивость корунда объясняется прочностью его кристаллической структуры, представляющей собой двухслойную плотнейшую шаровую упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пусто-

---

* Процесс поликонденсации начинается с образования тетраэдрических ионов $B(OH)_4^-$: $B(OH)_3 + HOH \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$ (см. рис. 4.10, *в*), которые далее взаимодействуют с $B(OH)_3$ с выделением воды.

** Используя крупные органические катионы, например гуанидиний, удается выделить еще более сложные анионы: $[C(NH_2)_3]_3[B_9O_{12}(OH)_6]$, см.: *Schubert D.M., Visi M.Z., Knobler C.B.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 2250.

тах которой размещены ионы алюминия (рис. 4.11). Получают корунд термическим разложением гидроксида алюминия или квасцов $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 1000—1200 °С. Корунд используется в качестве высокотемпературных инертных волокон для упрочнения металлических сплавов и керамики, создания химически и термически стойких фильтров, теплозащитных покрытий космических аппаратов. Сильно прокаленный Al_2O_3, называемый алундом, идет на изготовление тиглей и огнеупорных материалов.

При осторожной дегидратации γ-$Al(OH)_3$ ниже 400 °С образуется γ-Al_2O_3 — другая кристаллическая модификация оксида алюминия. Она обладает меньшей, чем корунд, плотностью 3,5 г/см^3 и является химически активной — растворяется в избытке щелочи:



$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 7H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

и в кислотах



$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 9H_2O + 3H_2SO_4 = [Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$$

При температуре выше 400 °С γ-Al_2O_3 превращается в корунд.

Оксид галлия Ga_2O_3 ($t_{пл}$ = 1795 °С) по структуре и свойствам похож на Al_2O_3. Оксид индия In_2O_3 ($t_{пл}$ = 1900 °С) — желтое кристаллическое вещество с кубической структурой.

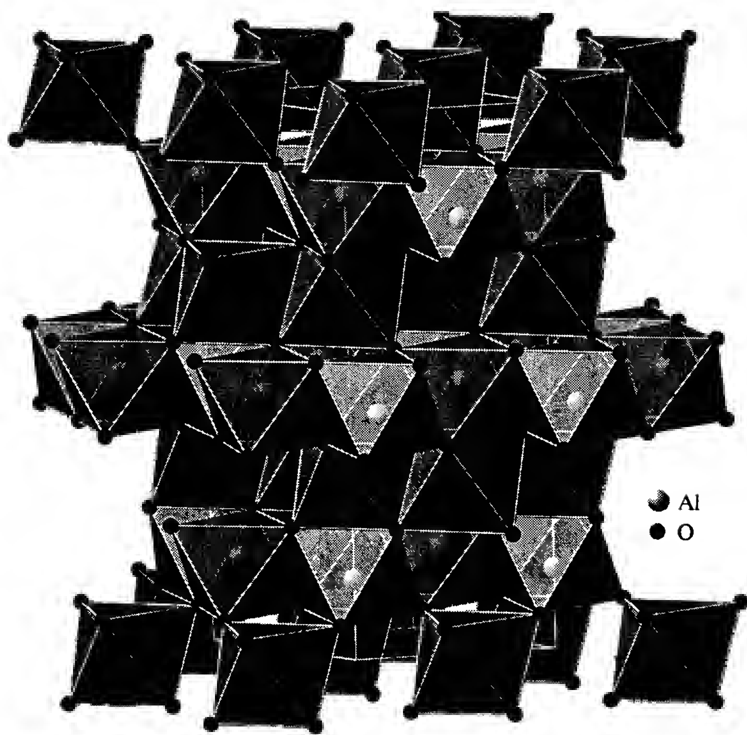
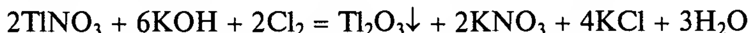


Рис. 4.11. Кристаллическая структура корунда (показаны октаэдры AlO_6, в вершинах которых находятся атомы О)

Пленки на основе оксидов In_2O_3 и SnO_2 (индий-оловянного оксида) обладают уникальными свойствами: высокой прозрачностью, электропроводностью, способностью отражать инфракрасное излучение. Они используются для создания плоских дисплеев компьютеров, электрохромных устройств, нагреваемых стекол самолетов и автомобилей, специальных покрытий, не отражающих излучение радарных станций.

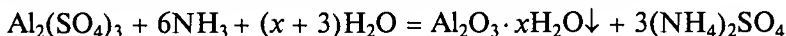
Оксид таллия Tl_2O_3 ($t_{пл}$ = 716 °С) выделяется в виде черно-коричневого осадка при окислении солей таллия(I) в щелочной среде:



$$2TlNO_3 + 6KOH + 2Cl_2 = Tl_2O_3\downarrow + 2KNO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

или при нейтрализации солей таллия(III). Образующийся осадок содержит примерно 0,5 моля гидратной воды, которая может быть удалена осторожным нагреванием в вакууме. Гидроксид $Tl(OH)_3$ неизвестен.

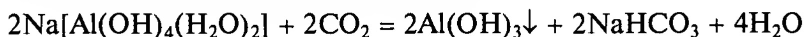
Гидроксиды алюминия, галлия и индия выделяются в виде аморфных осадков при действии аммиака на водные растворы их солей:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + (x + 3)H_2O = Al_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

Если в случае галлия и индия при кристаллизации осадков образуются гидроксиды $M(OH)_3$, то осадок $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ при старении превращается в бемит γ-AlOOH, имеющий слоистую структуру, состоящую из октаэдров AlO_6, связанных ребрами в двойные слои. Такие слои соединены друг с другом водородными связями (рис. 4.12, *а*)*.

Кристаллический гидроксид $Al(OH)_3$ можно получить, пропуская CO_2 через щелочные растворы алюмината натрия:



$$2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 2CO_2 = 2Al(OH)_3\downarrow + 2NaHCO_3 + 4H_2O$$

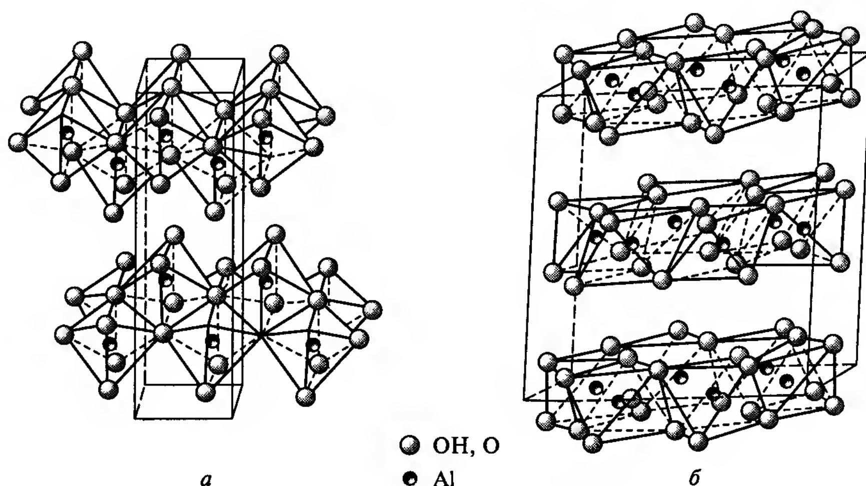


Рис. 4.12. Строение молекул:
а — бемита γ-AlOOH; *б* — гиббсита (гидраргиллита) γ-$Al(OH)_3$

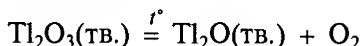
* *Чалый В. П.* Гидроокиси металлов. — Киев: Наук. думка, 1972.

Интересно, что строение выделяющегося осадка зависит от температуры — на холоде образуется байерит α-$Al(OH)_3$, а при осаждении из горячего раствора — гиббсит (гидраргиллит) γ-$Al(OH)_3$. Оба вещества имеют слоистую структуру, состоящую из связанных общими ребрами октаэдров $Al(OH)_6$ (рис. 4.12, *б*).

В ряду Al—Ga—In—Tl усиливаются основные свойства оксидов и гидроксидов. Так, если гидроксиды алюминия и галлия сравнительно легко растворяются в щелочах, то гидроксоиндаты образуются лишь при pH > 13, а Tl_2O_3 растворим только в кислотах.

Гидроксид галлия $Ga(OH)_3$ представляет собой редкий случай амфотерного соединения с практически равными константами диссоциации по кислотному и основному типу: $K_{a1} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$, $K_{a3} = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_{b1} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_{b2} = 2 \cdot 10^{-11}$, $K_{b3} = 4 \cdot 10^{-12}$.

Термическая стабильность оксидов и гидроксидов уменьшается вниз по группе, а окислительные свойства увеличиваются. Оксид Tl_2O_3 в отличие от своих аналогов разлагается уже при 100 °C:



$$Tl_2O_3(\text{тв.}) \overset{t^\circ}{=} Tl_2O(\text{тв.}) + O_2$$

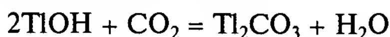
и окисляет HCl до Cl_2:



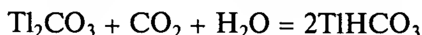
$$Tl_2O_3 + 6HCl = 2TlCl\downarrow + 3H_2O + 2Cl_2\uparrow$$

Кислородные соединения в степени окисления +1 подробно изучены лишь для таллия.

Черный твердый оксид таллия Tl_2O подобно оксидам щелочных металлов реагирует с водой с образованием гидроксида. При концентрировании водных растворов TlOH выделяется в виде желтых игл, темнеющих при хранении. Подобно гидроксидам щелочных металлов гидроксид таллия — сильное основание. Он хорошо растворяется в воде (34,3 г в 100 г воды при 18 °C), спирте, разъедает стекло, поглощает углекислый газ:



$$2TlOH + CO_2 = Tl_2CO_3 + H_2O$$



$$Tl_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2TlHCO_3$$

При незначительном нагревании (> 47 °C) дегидратируется. TlOH получают по реакции обмена Tl_2SO_4 с гидроксидом бария.

Голубые кристаллы низшего оксида алюминия Al_2O образуются при восстановлении корунда алюминием или кремнием при 1830 °C. Они устойчивы к действию кислот, но медленно растворяются в щелочных растворах. Восстановление Ga_2O_3 до Ga_2O металлическим галлием протекает уже при 500 °C, а In_2O может быть получен по реакции высшего оксида с водородом.

4.7.3. Соли и комплексные соединения элементов 13-й группы

Атом бора, используя вакантную 2*p*-орбиталь, образует комплексные соединения с лигандами, обладающими неподеленными электронными парами. К их числу принадлежат тетрагидроксоборат-ион $[B(OH)_4]^-$, тетрафтороборат $[BF_4]^-$, тетрагидроборат $[BH_4]^-$ и т. д. Химические связи во всех комплексных соединениях бора являются ковалентными, т. е. ион B^{3+} в них отсутствует.

Фосфат бора BPO_4, образующийся при нагревании эквимолярных количеств ортофосфорной и борной кислот, также является ковалентным. Это вещество представляет собой двойной оксид бора и фосфора.

В силу того, что большая энергия отрыва трех электронов не компенсируется энергией связи M^{3+} с возможными лигандами (см. табл. 4.2), в простых и комплексных соединениях элементов 13-й группы не присутствуют отдельные ионы M^{3+}, связи носят частично ковалентный характер. Преимущественно ионный тип связи характерен лишь для бинарных соединений алюминия с электроотрицательными элементами: фтором, кислородом.

Амфотерные алюминий, галлий и индий образуют два ряда солей: катионные и анионные. Для химии таллия анионные формы менее характерны.

При растворении металлов в сильных кислотах образуются соли: нитраты, сульфаты, галогениды. Из растворов они выделяются в виде соответствующих кристаллогидратов, например $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $TlPO_4 \cdot 2H_2O$ и т.д. Подобно солям щелочных и щелочноземельных металлов они не имеют окраски. Двойные сульфаты $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M^I = K, Rb, Cs, NH_4^+; M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Ti, V, Cr, Fe и т.д., называют *квасцами*. В структуре квасцов октаэдрические катионы $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ и $[M^I(H_2O)_6]^+$ связаны с сульфат-анионами за счет водородных связей. Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (рис. 4.13) при нагревании до 65 °C теряют девять молекул воды, а при более высокой температуре полностью обезвоживаются, превращаясь в «жженые» квасцы $KAl(SO_4)_2$. Квасцы используют для очистки воды и получения искусственных драгоценных камней — рубинов Al_2O_3.

Соли трехвалентных катионов в растворах сильно гидролизованы. Соли алюминия и галлия со слабыми кислотами: сероводородной, сернистой, угольной — не могут быть выделены из водных растворов вследствие полного необратимого

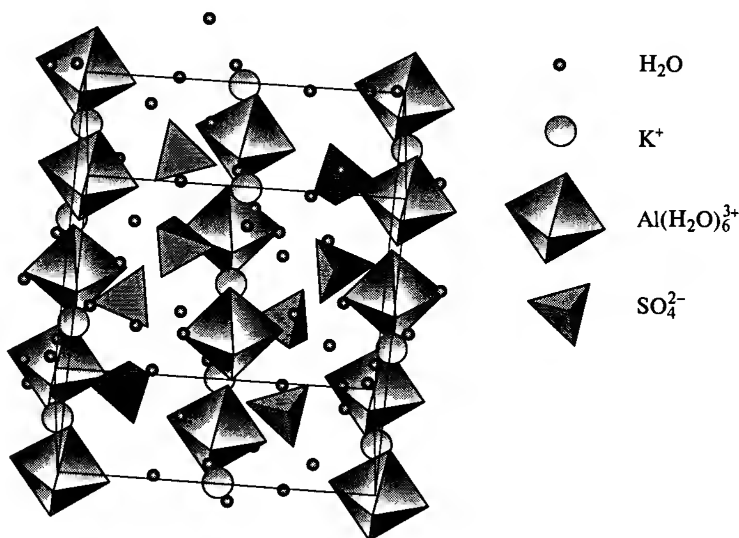


Рис. 4.13. Строение алюмокалиевых квасцов (октаэдры $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[K(H_2O)_6]^+$ чередуются с тетраэдрами SO_4^{2-})

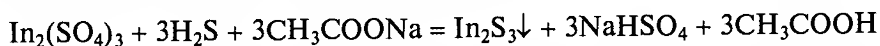
гидролиза, приводящего к образованию гидроксида, хотя и содержащего некоторое количество адсорбированных ионов кислотного остатка:



$$2GaCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

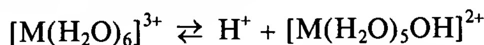
Взаимодействие солей алюминия с растворами силикатов приводит к образованию различных алюмосиликатов*.

При движении вниз по подгруппе с ростом основных свойств гидроксидов склонность солей к гидролизу постепенно ослабевает. Так, сульфиды индия и таллия могут быть осаждены сероводородом:



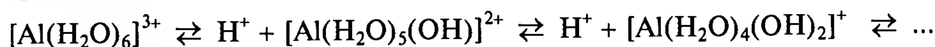
$$In_2(SO_4)_3 + 3H_2S + 3CH_3COONa = In_2S_3\downarrow + 3NaHSO_4 + 3CH_3COOH$$

Состав катионных форм Al, Ga и In в растворе достаточно сложный. Высокая плотность заряда на атоме металла объясняет отрыв ионов водорода от молекул H_2O и гидролиз гексааквaионов:



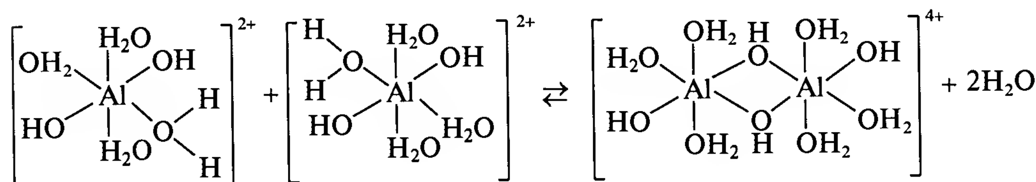
$$[M(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows H^+ + [M(H_2O)_5OH]^{2+}$$

Константы этого равновесия составляют 10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-1} для Al, Ga, In и Tl соответственно. Повышение pH приводит, например в случае Al, к смещению равновесия:



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows H^+ + [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} \rightleftarrows \ldots$$

вправо, отрыву молекул H_2O от аквагидроксокомплексов и полимеризации этих комплексов через мостиковые гидроксо- (Al—(OH)—Al) и оксо- (Al—O—Al) группы в многоядерные комплексы (рис. 4.14):



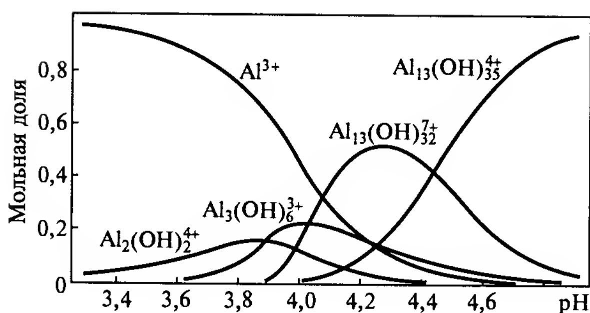
Частицы $[Al_2(OH)_2]^{2+}$ (молекулы воды в формулах опущены) найдены и в твердых солях**. В растворах существуют олигомерные частицы $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ (рис. 4.15, *а*), $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{22}]^{2+}$. При pH 4—5 в растворе преобладает катион, состоящий из 13 атомов алюминия, связанных друг с другом оксо- и гидроксомостиками. В зависимости от условий он протонирован в разной степени: $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$, $[Al_{13}(OH)_{35}]^{4+}$ и т.д. Несколько солей с этим катионом выделено в виде кристаллов $Na[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_4 \cdot 13H_2O$. Ион $[AlO_4(Al_3(OH)_6(H_2O)_3)_4]^{7+}$ (рис. 4.15, *б*) имеет структуру Кеггина, хорошо известную для гетерополисоединений Mo и W: центральный тетраэдр AlO_4 окружен четырьмя тройками из октаэдров AlO_6, сочлененными между собой по вершинам и ребрам. Точный механизм образования такого иона неизвестен, но предполагается, что он формируется при конденсации четырех трехъядер-

---

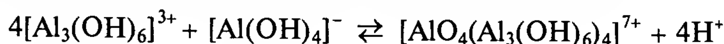
* *Swaddle N.W.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 665. P. 219.

** Из раствора, образующегося при растворении алюминия в 20%-й H_2SO_4, кристаллизуется соль $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Рис. 4.14. Содержание различных катионных форм в водном 0,02 М растворе перхлората алюминия при pH 3—5



ных катионов (рис. 4.15, *а*) и тетрагидроксоалюминат-иона, образующегося при отщеплении двух молекул воды от $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$*:



$$4[Al_3(OH)_6]^{3+} + [Al(OH)_4]^- \rightleftarrows [AlO_4(Al_3(OH)_6)_4]^{7+} + 4H^+$$

Недавно получена соль еще более сложного состава $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{96}] \times (SO_4)_9 \cdot 27H_2O$, содержащая две группировки $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, соединенные между собой четырьмя октаэдрами $[AlO_6]$ (рис. 4.15, *в*)**. При дальнейшем повышении pH раствора выделяется гидратированный оксид алюминия.

Первоначально образовавшийся осадок отличается высокой реакционной способностью, так как содержит большое количество гидроксогрупп. Со временем число таких гидроксогрупп уменьшается, так как часть из них депротонируется, превращаясь в оксомостики, и реакционная способность осадка падает. Процессы поликонденсации приводят к старению первоначально образовавшегося гидроксида — уменьшению растворимости и реакционной способ-

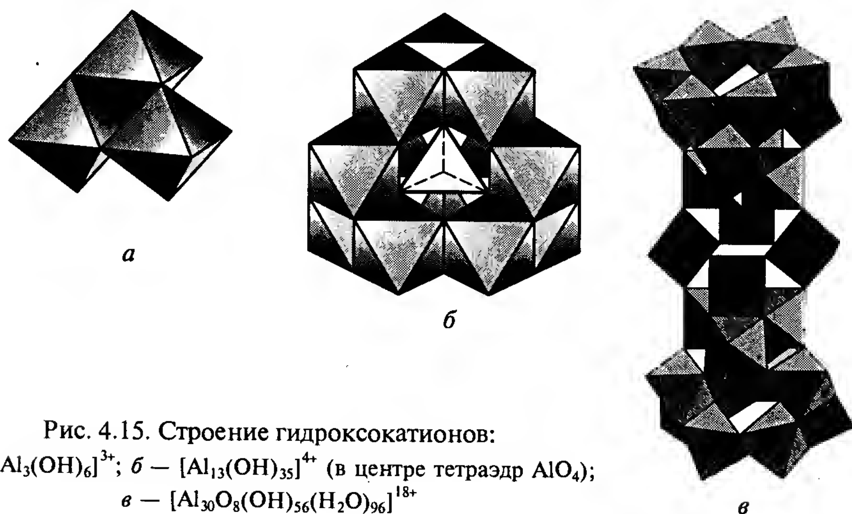


Рис. 4.15. Строение гидроксокатионов:
а — $[Al_3(OH)_6]^{3+}$; *б* — $[Al_{13}(OH)_{35}]^{4+}$ (в центре тетраэдр AlO_4);
в — $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{96}]^{18+}$

* *Salvatore F., Trifuoggi M.* // J. Coord. Chem. 2000. V. 51. P. 271.

** *Allouche L., Gerardin C., Loiseau T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 511; *Rowsell J., Nazar L.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 3777.

ности. Конечной стадией дегидратации в водном растворе является образование фазы оксогидроксида AlOOH.

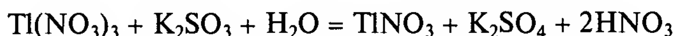
Оксогидроксидные соединения и известные минералы $KAl_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$, $Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7H_2O$, $Al_5(OH)_{13}(CO_3) \cdot 5H_2O$ можно рассматривать как отдельные стадии постепенного гидролитического перехода от средних солей алюминия к его гидроксиду.

Исследования последних лет показали, что галлий образует гидроксокомплексы, сходные с алюминием. Процессы, происходящие при гидролизе солей индия и таллия, практически не изучены. Известно лишь, что при хранении концентрированных растворов солей таллия образуется осадок частично гидратированного оксида Tl_2O_3.

Интересно, что средние сульфаты индия(III) и таллия(III) образуются лишь в узком интервале pH. Даже при незначительном подкислении они превращаются в кислые соли, например $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ — из такого раствора добавлением соли цезия можно осадить квасцы. Гидролиз средних сульфатов, легко протекающий при нагревании, приводит к основным солям, например $In(OH)SO_4$, в структуре которых атомы индия соединены мостиковыми OH- и SO_4-группами в бесконечные цепи.

Ацетат алюминия может быть получен лишь в неводной среде действием уксусного ангидрида на безводный хлорид. Из водных растворов выделяются гидроксосоли, которые при небольшом нагревании превращаются в оксоацетат. В отличие от оксоацетата бериллия ацетат алюминия имеет ионное строение $[Al_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+[CH_3COO]^-$ (рис. 4.16), нелетуч и нерастворим в хлороформе.

Соли таллия(III) в водных растворах являются сильными окислителями:

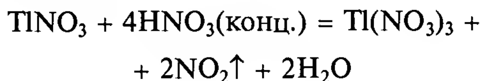


$$Tl(NO_3)_3 + K_2SO_3 + H_2O = TlNO_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3$$



$$2TlCl_3 + 3Na_2S = Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6NaCl$$

их получают обычно из соединений таллия(I):



$$TlNO_3 + 4HNO_3(\text{конц.}) = Tl(NO_3)_3 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Соли таллия(I) по свойствам напоминают соединения серебра и калия. Ионы Tl^+ и K^+ имеют близкие радиусы (K^+ 0,133 нм, Tl^+ 0,136 нм). Из солей таллия в воде хорошо растворимы фторид, перхлорат, сульфат, нитрат, карбонат, ортофосфат, относительно малорастворимы сульфид, остальные галогениды и азид. Подобно калию ион таллия образует хромовые квасцы. Учитывая инертность электронной пары $6s^2$, легко заметить сходство в электронном строении ионов Tl^+ ($4d^{10}6s^2$) и Ag^+ ($5d^{10}$). Галогениды таллия подобно галогени-

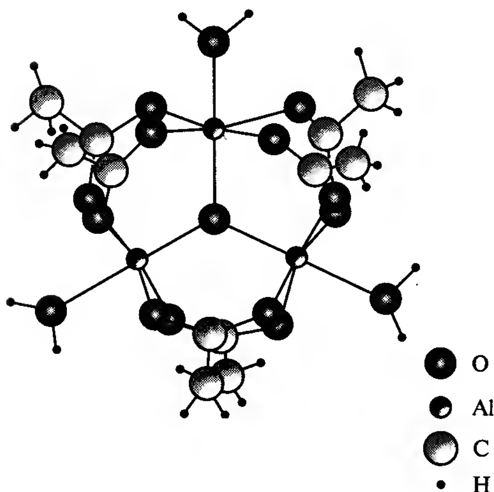


Рис. 4.16. Строение катиона $[Al_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$

Цемент. Цемент получают обжигом известняка, глины и кварцевого песка в специальных вращающихся печах при 1430 — 1530 °С. При этой температуре образующиеся оксиды кальция, алюминия и кремния взаимодействуют между собой с образованием силикатов и алюминатов: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $CaAl_2O_4$, $Ca_3Al_2O_6$. Исследование кристаллической структуры алюмината $Ca_3Al_2O_6$ показало, что в нем содержатся циклические анионы $[Al_6O_{18}]^{18-}$, представляющие собой шесть тетраэдров AlO_4, соединенных в цикл общими вершинами (рис. 4.17). Циклы объединяются в трехмерный каркас ионами кальция. Октаэдры CaO_6 немного сжаты. Такие напряжения, а также большие пустоты в структуре способствуют протеканию быстрой реакции с водой. Ионы кальция занимают пустоты в катионной подрешетке. Связывание цементного раствора вызвано образованием различных гидратов, например $Ca_3Al_2O_6 \cdot 2H_2O$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (5-9)H_2O$ и др.

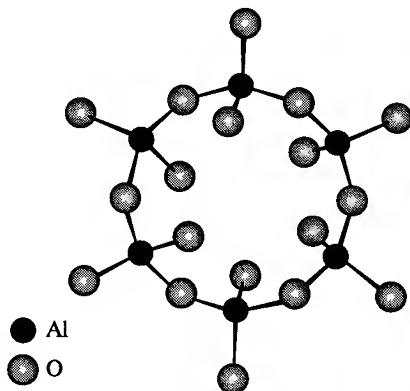


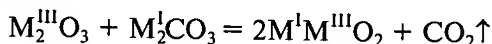
Рис. 4.17. Строение аниона в $Ca_9Al_6O_{18}$

Формулы, подобные этим, выражают лишь суммарный состав продуктов и, как правило, не соответствуют реальным соединениям. Процесс гидратации сопровождается гидролизом и образованием сложных полимерных структур, в которых атомы металлов связаны друг с другом мостиковыми молекулами воды и гидроксогруппами. Одно из веществ, выделенных при гидратации шпинели $CaAl_2O_4$, имеет состав $[CaAl_2(OH)_8(H_2O)_2]$*.

* *Guirado F., Gali S., Chinchon S., Ruis J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998. V. 37. P. 72.

дам серебра на свету разлагаются. Соли таллия с сильными кислотами подобно солям серебра в водных растворах практически не гидролизуются.

Анионные формы образуются при растворении соединений Al, Ga и In в избытке щелочей в виде гидроксопроизводных типа $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[In(OH)_6]^{3-}$. При сплавлении их оксидов M_2O_3 с оксидами или карбонатами щелочных металлов M^I:



$$M_2^{III}O_3 + M_2^{I}CO_3 = 2M^{I}M^{III}O_2 + CO_2\uparrow$$

образуются щелочные алюминаты, галлаты и индаты соответственно. В их структурах нет изолированных анионов типа $[M^{III}O_2]^-$, из-за чего они иногда рассматриваются как смешанные оксиды. Аналогичные соединения двухвалентных металлов $M^{II}M_2^{III}O_4$, где M^{II} = Mg, Ca, Sr, Mn, Fe и т.д.; M^{III} = Al, Ga, In, называют ***шпинелями*** по названию природного минерала $MgAl_2O_4$ (благородная шпинель). Известны алюминаты и более сложного состава*. В структуре алюминатов присутствуют цепи или кольца из тетраэдров AlO_4 и октаэдров AlO_6.

* Например, Na_3AlO_3, $Na_{14}Al_4O_{13}$, $Na_{14}Al_6O_{16}$, $Na_{17}Al_5O_{16}$.

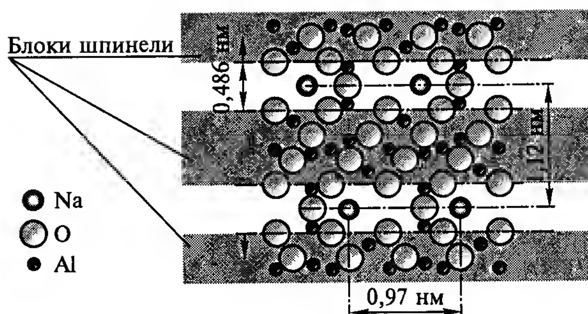


Рис. 4.18. Строение β-глинозема

К шпинелям близка структура β-глинозема $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (рис. 4.18), который отличается аномально высокой скоростью диффузии ионов Na^+. Натриевый β-глинозем относится к твердым электролитам, электропроводность которых в твердом состоянии близка к электропроводности водных растворов электролитов, и используется в топливных элементах. Его синтезируют нагреванием Al_2O_3 с Na_2CO_3, $NaNO_3$ или NaOH при температуре 1500 °C.

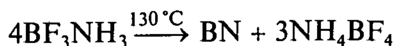
Кроме комплексных аква- и гидроксосоединений Al, Ga, In, Tl известны комплексные галогениды, гидриды и аммиакаты.

Аммиакаты $[M^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ (M^{III} = Al, Ga, In) менее устойчивы по сравнению с аквакомплексами $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, что обусловлено большей прочностью связи $M^{III}—OH_2$ по сравнению со связью $M^{III}—NH_3$. Характерно, например, что гидроксид алюминия, легко растворяющийся в избытке щелочи, в присутствии H_2O не взаимодействует с аммиаком. Поэтому для осаждения $Al(OH)_3$ из растворов солей Al(III) используют водный раствор NH_3. Концентрация OH^--ионов недостаточна для образования гидроксоалюминатов $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, а молекулы NH_3 не могут вытеснить молекулы H_2O из координационной сферы для образования аммиаката.

4.8. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ С АЗОТОМ

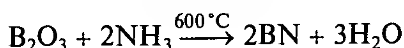
Поскольку связь B—N изоэлектронна связи C—C, а радиус и электроотрицательность атома углерода практически равны полусумме соответствующих величин для атомов B и N, то структура и свойства соединений бора с азотом напоминают аналогичные соединения углерода.

Нитрид бора BN подобно углероду существует в виде гексагональной (подобной графиту) и кубической (подобной алмазу) модификаций. Первая из них — «белый графит» — получается при нагревании бора до 1000 °C в атмосфере азота, при термолизе аддукта фторида бора с аммиаком:



$$4BF_3NH_3 \xrightarrow{130\,^\circ C} BN + 3NH_4BF_4$$

или при взаимодействии оксида с аммиаком:



$$B_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2BN + 3H_2O$$

Графитоподобный BN бесцветен, не проводит электрический ток и химически более инертен, чем графит. Поэтому его используют как контейнерный материал при высокотемпературном синтезе.

При высоких температурах (2000 °С) и давлении (60 кбар) «белый графит» превращается в алмазоподобный BN, называемый боразоном. Боразон по твердости аналогичен алмазу, но химически более стоек. Боразон — важнейший абразивный материал, режет алмаз.

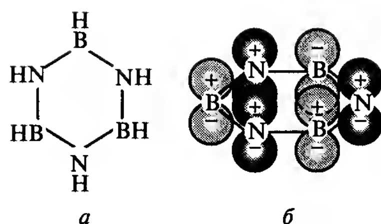
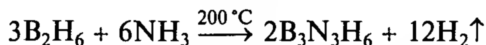


Рис. 4.19. Строение молекулы боразола (распределение электронной плотности соответствует эффективным зарядам $\overset{\delta-}{N}—\overset{\delta+}{B}$, $\overset{\delta-}{N}—\overset{\delta+}{H}$)

При нагревании диборана B_2H_6 с аммиаком:

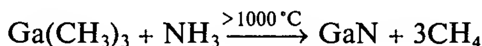


$$3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{200\,°C} 2B_3N_3H_6 + 12H_2\uparrow$$

образуется боразол $B_3N_3H_6$ — бесцветная летучая жидкость ($t_{кип}$ = 55 °С). Боразол изоэлектронен бензолу. Подобно бензолу он имеет циклическую структуру, в которой заполненные электронами $2p_x$-орбитали атомов азота и вакантные орбитали атомов бора образуют систему сопряженных делокализованных π-связей (рис. 4.19).

Реакционная способность боразола гораздо выше, чем бензола. Он разлагается при нагревании на воздухе, в воде и при действии кислот, используется как промежуточный продукт при синтезе боразона.

Al, Ga, In с азотом образуют нитриды MN. Атомы M и N находятся в состоянии sp^3-гибридизации и кристаллизуются в решетке типа вюрцита ZnS. Они имеют высокие температуры плавления, отличаются высокой химической устойчивостью к действию воды, кислорода и щелочей, обладают полупроводниковыми свойствами и используются для создания светодиодов, инжекционных лазеров и преобразователей солнечной энергии в электрическую. Нитриды MN удобно синтезировать взаимодействием простых веществ или газообразных металлоорганических соединений, например триметилгаллия, с аммиаком:



$$Ga(CH_3)_3 + NH_3 \xrightarrow{>1000\,°C} GaN + 3CH_4$$

Контрольные вопросы

1. Используя термодинамические данные (ΔG°_f, кДж/моль: –1582 (Al_2O_3), –1194 (B_2O_3), –998 (Ga_2O_3)), определите, возможно ли получение бора и галлия из их оксидов методом алюмотермии. Сопоставьте и объясните прочность связей Al—O, B—O, Ga—O.

2. Какие свойства иллюстрируют координационную ненасыщенность молекулы BH_3?

3. Почему диборан легко диссоциирует на мономерные молекулы BH_3, тогда как сам BH_3 значительно труднее распадается на простые вещества?

4. Почему замещение части атомов B в бороводородах на атомы C значительно повышает термическую устойчивость образующихся боранов?

5. Бор — твердое вещество. Однако можно повысить его твердость до твердости алмаза. Какую химическую добавку можно рекомендовать для этого? Изменяются ли при этом структура и химические связи?

6. При пропускании трифторида бора через водный раствор борной кислоты была получена жидкость состава $HBF_2(OH)_2$. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие ее химические свойства.

7. Как изменяется термическая устойчивость аддуктов $BX_3 \cdot NH_3$ при переходе от X = F к X = I? Ответ поясните.

8. При подщелачивании растворов солей алюминия обычно осаждается объемный аморфный осадок гидроксида, содержащий переменное количество воды. Как получить кристаллический $Al(OH)_3$?

9. Рассмотрите электронное строение ионов Tl^+ и Ag^+. На основе выявленной аналогии предскажите малорастворимые соли Tl(I).

10. Почему при затвердении расплавов оксида B_2O_3 легко образуются стекла, тогда как в случае Al_2O_3 это практически невозможно?

11. Соль таллия имеет состав $TlSO_4 \cdot 6H_2O$. Каково ее строение?

12. Сравните относительную устойчивость фторидных и хлоридных комплексов алюминия и таллия(III). Объясните различие.

13. Изобразите изомеры диакватетрахлориндата(III) калия. Предложите механизм их взаимопревращений, предполагая, что процесс протекает диссоциативно.

14. В чем принципиальное отличие структуры боратов от силикатов и фосфатов?

Глава 5
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам 14-й группы относятся углерод $_{6}C$, кремний $_{14}Si$, германий $_{32}Ge$, олово $_{50}Sn$ и свинец $_{82}Pb$. В основном состоянии их атомы имеют электронную конфигурацию ns^2np^2 (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Свойства элементов 14-й группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Заряд ядра Z	6	14	32	50	82
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Атомный радиус*, нм	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Ионный радиус**, нм:					
M^{4+}	0,015	0,040	0,053	0,069	0,078
M^{2+}	—	—	0,073	0,118	0,119
Энергия ионизации, кДж/моль:					
I_1	1086	786	760	707	715
I_2	2360	1575	1540	1415	1450
Энергия сродства атома к электрону, кДж/моль	122	134	116	116	35
Электроотрицательность:					
по Полингу	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
по Оллреду—Рохову	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55

* Для структуры типа алмаза.

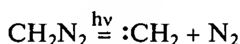
** Для координационного числа 6.

Атомные радиусы в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb увеличиваются. Неравномерность их изменения при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb обусловлена влиянием внутренних (3*d* и 4*f*) электронных оболочек, электроны которых слабо экранируют заряд ядер атомов. Это приводит к сжатию электронных оболочек Ge и Pb из-за повышения эффективного заряда ядра. Значения энергий ионизации атома углерода I_1—I_4 намного больше, чем остальных элементов.

При переходе от углерода к свинцу энергии ионизации элементов в целом понижаются, что приводит к усилению их металлических свойств, т. е. к росту основности катионов. Усиление взаимодействия $6s^2$-электронов с ядром для свинца связано с релятивистским эффектом («инертная пара $6s^2$», см. разд. 4.1). Следствием этого является возрастание энергий ионизации I_1, I_2 при переходе от олова к свинцу.

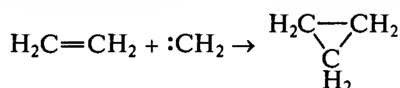
В химических соединениях элементы 14-й группы проявляют степени окисления −4, 0, +2, +4. К соединениям со степенью окисления −4 относятся гидриды (см. разд. 5.4). Для углерода известны также соединения, содержащие углерод C^{2-}, карбен $:CH_2$ и его аналоги.

Карбен* получают при фотолизе диазометана:



$$CH_2N_2 \overset{h\nu}{=} :CH_2 + N_2$$

Электронодефицитные реакционноспособные молекулы карбена используют для синтеза напряженных неустойчивых молекул типа циклопропана:



Устойчивость соединений с высшей степенью окисления максимальна для кремния и постепенно понижается в ряду Ge—Sn—Pb. Действительно, энергии диссоциации (кДж/моль) тетрахлоридов составляют 327 (C), 381 (Si), 349 (Ge), 272 (Sn), 249 (Pb). Это связано с тем, что затраты энергии на ионизацию или возбуждение (промотирование электронов) $ns \to np$ не компенсируются энергией образующихся связей (табл. 5.2). Напротив, устойчивость веществ со сте-

Таблица 5.2

Энергии (кДж/моль) связи M—X элементов 14-й группы

Связь	C	Si	Ge	Sn
M—M	347	205	188	151
M═M	611	310	270	190
M≡M	841	—	—	—
M—H	411	323	285	251
M—F	490	598	473	—
M—Cl	326	402	339	314
M—Br	272	331	280	268
M—I	216	248	213	187

* *Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г.* Химия карбенов. — М.: Химия, 1990.

пенью окисления +2, особенно в этом ряду, возрастает, поэтому неорганические соединения Pb(IV) оказываются сильными окислителями, в то время как соединения кремния практически не проявляют окислительных свойств. Напротив, соединения Si(II), Ge(II) и Sn(II) являются сильными восстановителями, тогда как для Pb(II) восстановительные свойства не характерны.

Образование элементами 14-й группы соединений с четырьмя ковалентными связями, например MF_4, сопровождается переходом электрона с *s*-орбитали на *p*-орбиталь и возникновением sp^3-гибридизации. Энергия такого перехода существенно возрастает при движении вниз по группе, и для свинца — элемента шестого периода — она уже превышает энергию, выделяющуюся при образовании четырех ковалентных связей. Увеличение положительного заряда на атоме свинца (например, при последовательной замене метильной группы в $Pb(CH_3)_4$ на фтор) вызывает сжатие его орбиталей, причем *s*-орбиталь сжимается гораздо сильнее *p*-орбитали, что делает sp^3-гибридизацию энергетически невыгодной. Поэтому соединения Pb(IV) с электроотрицательными элементами: фтором, хлором, кислородом, азотом — оказываются неустойчивыми. В то же время соединения со связью Pb—C, напротив, гораздо более устойчивы в случае Pb(II), чем Pb(IV)*.

При движении сверху вниз по группе происходит последовательный переход от элементов-неметаллов к элементам-металлам, окислительные свойства соединений с высшей степенью окисления усиливаются, а восстановительные свойства соединений с низкой степенью окисления ослабевают.

В атоме углерода число валентных электронов равно числу валентных орбиталей и связь C—C оказывается прочной. Удвоенные и утроенные значения энергии одинарных E(C—C) σ-связей существенно превышают энергии двойных E(C=C) и тройных E(C≡C) ($\sigma + \pi$)-связей (см. табл. 5.2). По этой причине углерод склонен к катенации, т.е. образованию гомоатомных цепных, линейных, разветвленных и циклических молекул. Образование цепей наблюдается и в соединениях Si, Ge, Sn, Pb, однако с ростом атомного радиуса $p\pi$—$p\pi$-перекрывание ослабевает, а прочность связи M—M и длина цепей M_n уменьшаются. Например, $n = 14$ для Si, $n = 9$ для Ge, $n = 2$ для Sn. В этом же направлении изменяется устойчивость кратных связей M=M, M≡M (табл. 5.2). Так, у кремния и следующих за ним элементов отсутствуют модификации со структурой графита с сопряженными π-связями, а также соединения типа ацетилена HC≡CH и этилена $H_2C{=}CH_2$.

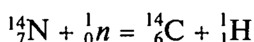
Для углерода наиболее характерно состояние с четырьмя эквивалентными sp^3-гибридными орбиталями. В таком состоянии его координационное число равно четырем. Повышение координационного числа других элементов 14-й группы объясняется возрастанием атомного радиуса, а также некоторым участием *d*-орбиталей в образовании химических связей. Возможность повышения координационного числа в промежуточных соединениях (интермедиатах) приводит к увеличению скоростей химических реакций. Например, CCl_4 практически не реагирует с водой при комнатной температуре. Напротив, $SiCl_4$, несмотря на бóльшую энергию связи Si—Cl (402 кДж/моль) по сравнению со связью C—Cl (326 кДж/моль), настолько энергично взаимодействует с водой, что хранить его надо в банках с притертой пробкой — на влажном воздухе он дымит.

**Kaupp V., Schleyer P.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 1061.

Стереохимию многих соединений олова(II) и свинца(II) определяет наличие у атома металла неподеленной электронной пары. Поэтому в водных растворах для них характерны низкие координационные числа: 3 (Sn) и 4 (Pb). Например, ион $[Sn(OH)_3]^-$ представляет собой треугольную пирамиду, одну из вершин которой занимает неподеленная инертная пара (тип AB_3E_2, как в аммиаке).

5.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Углерод (от лат. carbo — уголь) находится в природе в виде стабильных изотопов ^{12}C (99,89 %) и ^{13}C (1,11 %) и радиоактивного изотопа ^{14}C, образующегося в верхних слоях атмосферы при взаимодействии атомов азота с нейтронами космического излучения:



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

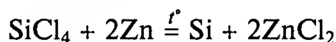
По содержанию изотопа $^{14}_{6}C$ (период полураспада 5715 лет) в растительных и животных остатках определяют их возраст.

В природе углерод встречается в виде простых веществ (графит, алмаз, фуллерены), оксидов CO_2 и CO, карбонатов $CaCO_3$ (мрамор), $MgCO_3$ (магнезит), $FeCO_3$ (сидерит), ископаемого топлива (уголь, нефть, газ). Хотя по содержанию в земной коре углерод занимает 17-е место (0,048 мас.%), его доля в живых организмах значительно выше, чем в среднем в неживой природе. В организме человека массой 70 кг содержится 16 кг углерода, что соответствует 22,9 мас.%, а в древесине содержание углерода достигает 40 %.

Графит встречается в осадочных силикатных породах (кварц, слюды). Алмазы находятся в кимберлитовых породах древних вулканических трубок (Южная Африка, Якутия, Архангельск). Природные фуллерены обнаружены в Австралии, Новой Зеландии, США и России, а карбин найден в метеоритах.

Кремний — самый распространенный после кислорода элемент в земной коре (25,7 мас.%). Он входит в состав кварца SiO_2, силикатов и алюмосиликатов, слагающих земную кору.

Кремний получают восстановлением кварца углем или металлами. Кристаллы высокой степени чистоты образуются при восстановлении паров тетрахлорида кремния цинком или водородом:

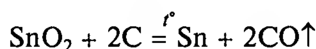


$$SiCl_4 + 2Zn \overset{t^\circ}{=} Si + 2ZnCl_2$$

а также при термическом разложении силана.

Германий и олово близки по распространенности в земной коре — они занимают 48-е и 53-е место ($2,1 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, соответственно). Однако если олово встречается главным образом в виде минерала касситерита SnO_2, то германий преимущественно рассеян, сопутствует сульфидным рудам, силикатам. Довольно много германия (до 1 %) содержится в некоторых сортах каменного и бурого углей.

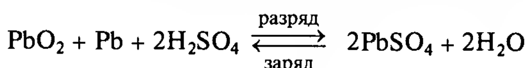
Для получения олова касситерит восстанавливают углем:



$$SnO_2 + 2C \overset{t^\circ}{=} Sn + 2CO\uparrow$$

Значительно большая распространенность свинца ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мас.%) по сравнению с германием и оловом связана с тем, что три ($^{206}_{92}Pb$, $^{207}_{92}Pb$, $^{208}_{92}Pb$) из четырех его стабильных изотопов образовались как конечные продукты радиоактивного распада природных урана и тория. Только изотоп $^{204}_{92}Pb$ (1,4 мас.%) имеет нерадиогенное происхождение. Основная свинцовая руда — галенит PbS.

Свинцовые аккумуляторы. Свинцовые аккумуляторы (от лат. accumulare — накапливать) — химические источники тока многократного действия. При заряде от внешнего источника электрического тока в них накапливается энергия, которая при разряде превращается в электрическую и выделяется во внешнюю цепь. Действие свинцовых аккумуляторов основано на обратимой реакции



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

В заряженном состоянии активный материал катода состоит из PbO_2, а анода — из Pb. При разряде реакция протекает слева направо. Электролитом является 28 %-я H_2SO_4. При заряде реакция протекает в обратном направлении. Напряжение разомкнутой цепи заряженного элемента составляет около 2 В, емкость 2—5000 А·ч, удельная энергия 25—40 Вт·ч/кг. Благодаря низким скоростям и высокому перенапряжению H_2O не окисляется на катоде (PbO_2) и не восстанавливается на аноде (Pb).

Оловянные бронзы. Оловянными бронзами называют медные сплавы, содержащие до 30 % олова. Благодаря красивому внешнему виду, высоким литейным свойствам, коррозионной стойкости бронзы находят широкое применение в технике и быту. Машинная или пушечная бронза (до 10 % олова) идет на изготовление подшипников, пружин, арматуры. Она устойчива не только на воздухе, но и в морской воде. Художественная бронза (5 % олова) используется для отливки статуй и медалей. Наиболее богата оловом колокольная бронза, идущая на изготовление колоколов. Она представляет собой смесь твердого раствора на основе меди и интерметаллида $Cu_{31}Sn_8$ (δ-фазы), который и отвечает за высокие акустические свойства материала (рис. 5.1). В чистом виде $Cu_{31}Sn_8$ — вещество белого цвета с серебристым оттенком. Высокая хрупкость не позволяет использовать его в колокольном деле в чистом виде: такой колокол разбился бы от первого удара. В различных сортах колокольной бронзы содержится от 15 до 49 % $Cu_{31}Sn_8$ (рис. 5.2)*.

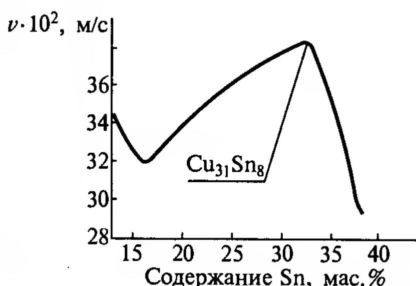


Рис. 5.1. Скорость v распространения звука в сплавах Cu—Sn

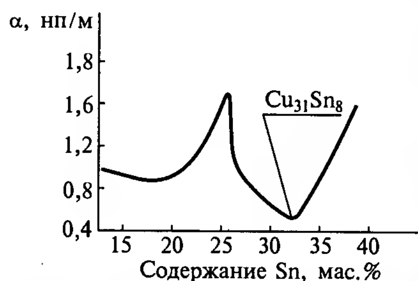
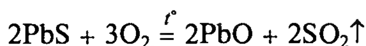


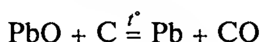
Рис. 5.2. Коэффициент α затухания звука в сплавах Cu—Sn

* *Шашкина Т.Б.* Колокольная бронза // Колокола. История и современность. — М.: Наука, 1985. — С. 238.

Свинец выделяют из галенита путем его обжига с последующим восстановлением оксида углем:



$$2PbS + 3O_2 \overset{t°}{=} 2PbO + 2SO_2\uparrow$$



$$PbO + C \overset{t°}{=} Pb + CO$$

Полученный металл очищают электролитическим рафинированием.

Графит используется для изготовления электродов, в ядерных реакторах как замедлитель нейтронов, для получения легких углеродных изделий. Исключительная твердость и высокий коэффициент преломления алмаза обусловливают его применение в режущих и абразивных материалах. Особенно высоко ценятся бриллианты — граненые и шлифованные кристаллы алмаза.

Сажа служит наполнителем в производстве резины, идет на получение красок; стеклоуглерод используется в атомной энергетике, служит для создания термостойких покрытий космических аппаратов и самолетов. Кремний и германий — важнейшие полупроводники, которые являются основой многих электронных приборов — транзисторов, преобразователей световой энергии в электрическую (фотоэлементов) или, наоборот, электрической энергии в световую (лазеров), интегральных схем в микроэлектронике. Олово и свинец входят в состав практически важных легкоплавких сплавов: бронз (Sn + Cu), припоев (Sn + Pb). Свинец применяется для изготовления аккумуляторов и экранов, защищающих от радиоактивного и рентгеновского излучения.

5.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Закономерности в изменении свойств простых веществ обусловлены особенностями их строения. Углерод (алмаз) и алмазоподобные кремний, германий и α-олово образуют бесконечные трехмерные изотропные структуры. С ростом радиусов атомов перекрывание атомных орбиталей, прочность химических связей, энергии атомизации, температуры плавления и кипения уменьшаются, а размер алмазоподобной кубической элементарной ячейки последовательно увеличивается (табл. 5.3). β-Sn имеет тетрагональную структуру с координационным числом 8 (рис. 5.3), а свинец образует кубическую плотнейшую упаковку.

Углерод образует несколько аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерены. Из них термодинамически наиболее стабильным является графит. Он имеет слоистую структуру (рис. 5.4). Каждый слой построен из шестичленных колец (типа бензольных), в которых три электрона каждого атома С образуют три sp^2-гибридные σ-связи в плоскости слоя. Четвертый электрон атома С находится на орбитали $2p_z$, перпендикулярной слою. Взаимодействие этих электронов создает прочную систему делокализованных π-связей. Такая система связей объясняет характерный блеск, высокую температуру плавления и высокую электропроводность графита. Гексагональные слои графита связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, причем прочность химических связей в слое (716 кДж/моль) гораздо выше, чем между слоями (17 кДж/моль). Поэтому графит легко расслаивается, что позволяет использовать его как твердую смазку и материал для грифелей карандашей.

Алмаз образует бесконечную трехмерную структуру, в которой каждый атом углерода, находящийся в состоянии sp^3-гибридизации, соединен равноценны-

Таблица 5.3

Физические свойства простых веществ

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энергия атомизации, кДж/моль	710 (алмаз) 715 (графит)	452	372	301	197
$t_{пл}$, °C	3827 (алмаз) (200 кбар)	1423	945	232	327
$t_{кип}$, °C	4827	3300	2850	2623	1744
Плотность, г/см^3 (20 °C)	3,51 (алмаз) 2,27 (графит)	2,53	5,32	5,77 (α) 7,26 (β)	11,34
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,2 (алмаз)	1,1	0,67	0,08 (α)	0
$E°$, В:					
$M^{2+} \cdot aq + 2e^- = M$			0	−0,14	−0,13
$M^{4+} + 4e^- = M$	+0,47	−0,45	−0,13	+0,01	+0,78
Длина ребра элементарной ячейки в алмазоподобной структуре, нм	0,357	0,543	0,566	0,649 (α)	—

ми ковалентными σ-связями с четырьмя соседними атомами, образующими тетраэдр. Элементарные тетраэдры объединены в бесконечный изотропный кубический кристалл* (рис. 5.5). Благодаря симметричному распределению электронной плотности отталкивание между валентными электронными парами минимально, а каркасная атомная структура алмаза отличается чрезвычайной энергетической устойчивостью.

Из-за различного кристаллического строения графит и алмаз резко отличаются по свойствам. Плотность алмаза значительно превышает плотность графита (см. табл. 5.3). По твердости графит относится к самым мягким веществам, тогда как алмаз выступает в роли эталона максимальной твердости (10 баллов по шкале Мооса).

Слоистое строение графита определяет анизотропию его свойств. Например, вдоль слоя электропроводность в 5000 раз больше, чем в поперечном направлении.

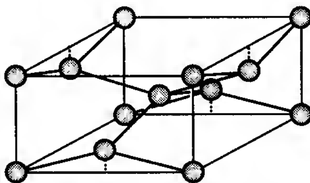


Рис. 5.3. Строение β-Sn

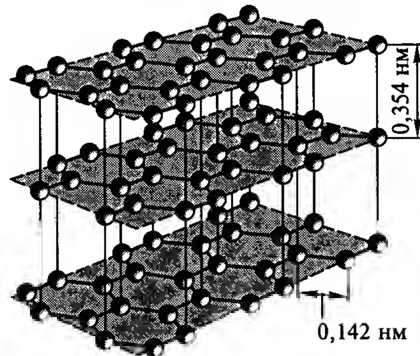
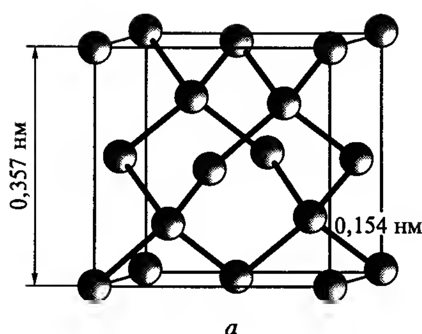


Рис. 5.4. Строение графита

* Известен также гексагональный алмаз — лонсдейлит.



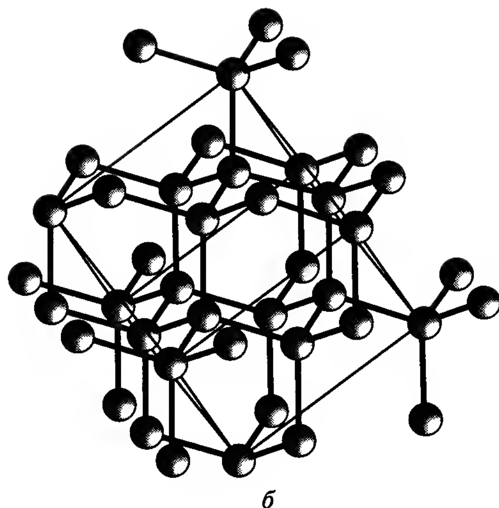


Рис. 5.5. Строение алмаза:
а — кристаллическая решетка; *б* — каркас

При атмосферном давлении и любых температурах графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Благодаря меньшему удельному объему алмаза по сравнению с графитом при высоких давлениях (выше 4 ГПа) и температурах (выше 1500 °С) графит превращается в алмаз (рис. 5.6). Этот процесс ускоряется в присутствии расплавленных металлов (Cr, Fe, Ni) и неметаллов (красный фосфор). Получаемые таким способом алмазы часто имеют черный цвет из-за включений гетероатомов. Принципиально новым методом синтеза кристаллов искусственных алмазов является выращивание их из раствора углерода в расплавленных карбонатах щелочноземельных металлов при высоких температурах и давлениях. Этим способом выращивают прозрачные кристаллы сантиметровых размеров.

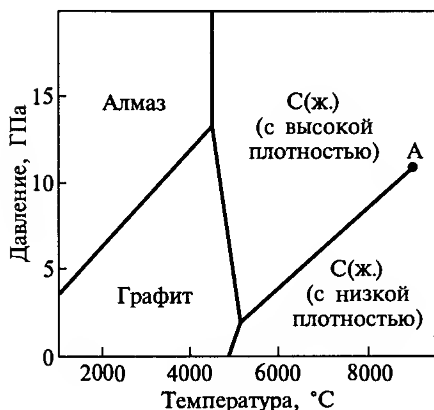


Рис. 5.6. Фазовая диаграмма углерода (А – критическая точка)

Новые модификации углерода — фуллерены обнаружены в продуктах конденсации паров графита*. За открытие фуллеренов Х. Крото (Великобритания), Р. Смолли и Р. Керл (США) в 1996 г. получили Нобелевскую премию по химии. Молекула фуллерена C_{60} (бакминстерфуллерена) имеет сферическую форму. Она построена из соединенных между собой пяти- и шестизвенных циклов (рис. 5.7, *а*), содержащих углерод как в состоянии sp^3-, так и в sp^2-гибри-

* *Вольпин М.Е.* Фуллерены — новая форма углерода // Вестник РАН. 1993. № 1. С. 25; *Соколов В.И.* Химия фуллеренов — новых аллотропных модификаций углерода // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 7. С. 1211.

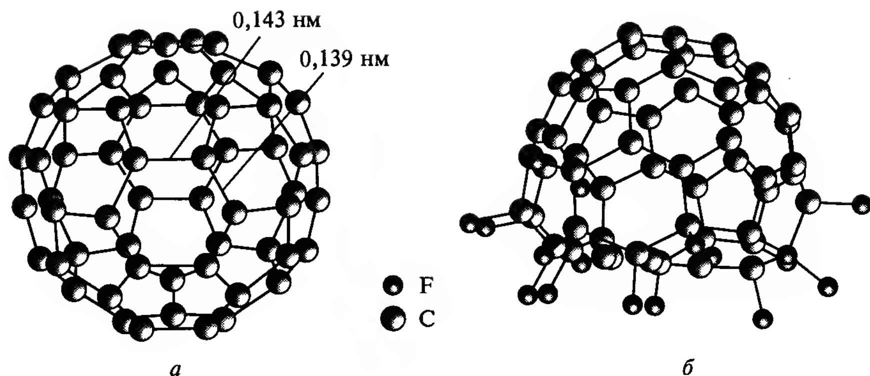
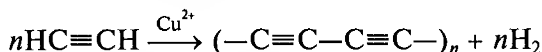


Рис. 5.7. Строение молекулы:
а — бакминстерфуллерена; *б* — фторфуллерена $C_{60}F_{18}$

дизации. Кроме C_{60} выделены и другие фуллерены: с большим (C_{70}, C_{76}) и с меньшим (C_{36}) числом атомов углерода в молекуле.

Существует и четвертая модификация углерода — карбин*, которая получена дегидрированием ацетилена в присутствии катализаторов на основе солей меди:



$$n\text{HC}{\equiv}\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}^{2+}} (-\text{C}{\equiv}\text{C}-\text{C}{\equiv}\text{C}-)_n + n\text{H}_2$$

Атомы углерода объединяются в линейные цепочки за счет *sp*-гибридных связей. Карбин химически инертен и не взаимодействует с водородом. При высоких температурах и давлениях без катализатора карбин превращается в алмаз.

В аморфных формах углерода: угле, саже, стеклоуглероде — присутствуют атомы С в различных гибридных (sp, sp^2, sp^3) состояниях. Стеклоуглерод — уникальный тугоплавкий материал с высокой механической прочностью, электропроводностью, устойчивостью к агрессивным средам: расплавленным щелочам, солям, кислотам, окислителям.

Кремний кристаллизуется в кубической структуре типа алмаза. Кристаллический кремний представляет собой темно-серые кристаллы, твердые, но хрупкие. После полировки они приобретают синевато-серый блеск. Аморфный кремний представляет собой бурый порошок на основе сильно разупорядоченной алмазоподобной структуры. Кремний — полупроводник: его сопротивление понижается при повышении температуры. Кремний более летуч, чем углерод (см. табл. 5.3), так как связь Si—Si характеризуется меньшей прочностью по сравнению с С—С.

Германий образует хрупкие блестящие серебристо-белые кристаллы со структурой типа алмаза. Как и кремний, германий — полупроводник, но ширина его запрещенной зоны (0,67 эВ) меньше, чем Si (1,1 эВ). В расплавленных германии и кремнии реализуется более плотная упаковка атомов, поэтому при плавлении их плотность увеличивается.

---

* Карбин кристаллизуется в двух формах: полииновой (—C≡C—C≡C—) и кумуленовой (=C=C=C=C=). Последняя устойчива при давлении свыше 9 МПа и температуре 1800 °С. Подробно см.: *Сладков А. М.* Карбин — третья аллотропная форма углерода. — М.: Наука, 2003. — 150 с.

Нанотрубки. *Нанотрубками** называют молекулярные структуры из графитовых слоев, свернутых в трубки диаметром около 1 нм. Они образуются на поверхности графитового катода в электрической дуге между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Отдельные нанотрубки достигают в диаметре 100 мкм. Различают открытые и закрытые нанотрубки, которые с одного или обоих концов закрыты полусферой, напоминающей половину молекулы фуллерена. Плоский графитовый слой можно «свернуть» в нанотрубку двумя способами (рис. 5.8). Нанотрубка, полученная способом (*а*), будет обладать металлической проводимостью, способом (*б*) — полупроводниковой. Развитие технологии таких нанотрубок может в ближайшем будущем привести к революции в молекулярной микроэлектронике. Две пересекающиеся нанотрубки, например, способны работать в роли выпрямителя тока.

Помимо фуллеренов и нанотрубок известны также луковичные структуры, состоящие из нескольких концентрических сфер, организованных наподобие молекулы фуллерена.

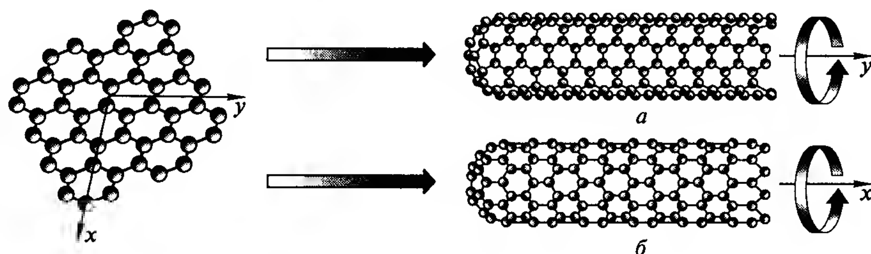


Рис. 5.8. Схема образования нанотрубки из графитового слоя:
а — нанотрубка с металлической проводимостью; *б* — нанотрубка со свойствами полупроводника

* *Золотухин И. В.* Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журн. 1999. № 3. С. 111.

Олово имеет две модификации. При комнатной температуре устойчиво белое тетрагональное β-олово (см. рис. 5.3), которое при понижении температуры медленно превращается в серое α-олово с кубической алмазной структурой (температура перехода 13 °С) и свойствами полупроводника (ширина запрещенной зоны 0,08 эВ). При этом его объем увеличивается на 26 %, поэтому компактные оловянные изделия рассыпаются в порошок («оловянная чума»).

Аналогичные фазовые переходы в тетрагональную металлическую модификацию в случае кремния и германия происходят только под давлением: при 200 (Si) и 120 (Ge) кбар.

Свинец — сине-серый ковкий низкоплавкий металл, мягкий и пластичный (см. табл. 5.3).

5.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Углерод обладает низкой реакционной способностью. Так, из галогенов он взаимодействует лишь с фтором, не вступает в реакцию с азотом и фосфором.

Наиболее инертной формой углерода является алмаз, обладающий прочной кристаллической структурой. В атмосфере кислорода (или фтора) он сгорает

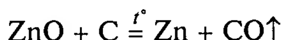
лишь при температуре выше 730 °C с образованием диоксида CO_2 (тетрафторида CF_4) углерода. Алмаз инертен по отношению к кислотам и щелочам.

В отличие от алмаза графит взаимодействует с кислородом и фтором при более низких температурах, растворяется в концентрированных растворах кислот-окислителей — серной и азотной:



$$C + 4HNO_3(\text{конц.}) = CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Аморфный углерод (уголь) при нагревании выступает как активный восстановитель, например:



$$ZnO + C \overset{t^\circ}{=} Zn + CO\uparrow$$

При пропускании водяных паров над раскаленным углем образуется *водяной газ* — смесь $H_2 + CO$.

Принципиальное отличие химии алмаза от химии графита состоит в том, что в результате химических взаимодействий кристаллическая решетка алмаза разрушается. Графит же в химических реакциях может сохранить свою слоистую структуру и образовать качественно новые соединения.

Наибольший интерес представляют реакции образования *соединений внедрения* или так называемых *интеркалированных соединений графита*, в которых внедряемое вещество располагается между углеродными слоями (рис. 5.9).

Химическое поведение фуллеренов связано с наличием локализованных двойных и одинарных связей, поэтому для них характерны реакции восстановления и присоединения. При электрохимическом восстановлении C_{60} образуются ионы фуллеридов $[C_{60}]^{n-}$ ($n = 1 — 6$). Щелочные металлы также восстанавливают фуллерены с образованием солеобразных кристаллических фуллеридов. В их структуре атомы щелочных металлов занимают пустоты в плотнейшей гранецентрированной кубической упаковке, образованной частицами $(C_{60})^{3-}$ (рис. 5.11). Фуллериды некоторых щелочных металлов при низких температурах, например Cs_3C_{60} ниже −233 °C, становятся сверхпроводниками. Взаимодействие фуллеренов с галогенами приводит к образованию продуктов присоединения типа $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{46}$, $C_{60}F_{48}$ и т.д. вплоть до перфторированного бакминстерфуллерена $C_{60}F_{60}$. В структуре $C_{60}F_{18}$ все атомы фтора группируются на одной стороне фуллерена, вызывая деформацию сферической молекулы (см. рис. 5.7, *б*).

Реакционная способность простых веществ в ряду Si — Ge — Sn — Pb возрастает по мере уменьшения энергии связи между атомами (см. табл. 5.2). При нагревании они взаимодействуют с большинством неметаллов. Германий и олово образуют соединения в высшей степени окисления: MO_2, MX_2 (X — галоген) и т.д., в то время как свинец обычно окисляется до +2.

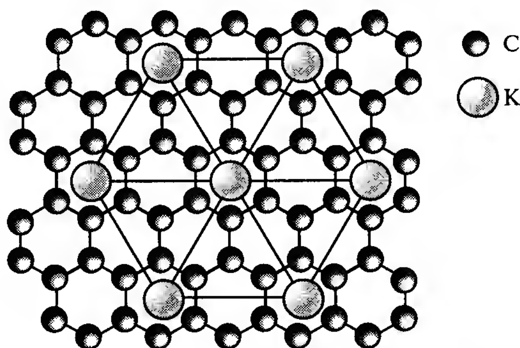


Рис. 5.9. Строение интеркалята KC_8 (атомы калия симметрично расположены между слоями графита так, что каждый из них имеет 8 соседей (атомов калия) в слое и по 6 соседей (атомов углерода) сверху и снизу)

Интеркалированные соединения графита. Существуют два основных типа интеркалятов:

1) соединения, в которых углеродные слои сохраняются, но деформируются из-за разрушения систем делокализованных π-связей. Такие вещества плохо проводят электрический ток;

2) соединения, в которых сохраняются плоские углеродные слои и π-электронная система, но слои раздвигаются друг относительно друга на расстояние до 1 нм (в чистом графите расстояние между слоями 0,335 нм), имеют высокую электропроводность и характерную окраску.

К соединениям первого типа относятся, например, полимерные фториды углерода $(CF_x)_n$, образующиеся при взаимодействии графита с фтором ($T > 430$ °C). Делокализованная система π-связей при этом разрушается, возникают двухэлектронные связи C—F, а атомы C переходят из sp^2- в sp^3-гибридное состояние. Поскольку все связи локализованы, фторид графита $(CF_x)_n$ оказывается химически инертным диэлектриком. При глубоком фторировании $(CF_x)_n$ превращается в CF_4. Отметим, что алмаз не образует полимерных фторидов $(CF_x)_n$, а окисляется непосредственно до CF_4. На этом основано отделение графита от алмаза, получаемого из графита.

Ко второму типу интеркалятов относятся продукты взаимодействия графита с щелочными металлами, кислотами-окислителями (HNO_3 + H_2SO_4), галогенами (Cl_2, Br_2, I_2) и другими реагентами. Отличительной чертой таких веществ является наличие структуры с упорядоченным чередованием слоев внедренного вещества и углеродных слоев. Они различаются по номерам ступеней, равным числу графитовых слоев между ближайшими слоями внедренного вещества (рис. 5.10).

В интеркалятах металлов углеродные слои восстановлены и несут отрицательный заряд. Но эти углеродные слои могут и окисляться, т.е. терять электроны и приобретать положительный заряд, как, например, в гидросульфате $[C_{24}]^+[HSO_4]^- \cdot 24H_2O$, полученном при обработке графита концентрированной H_2SO_4 в присутствии CrO_3 или HNO_3. При нагревании таких окисленных соединений происходят межмолекулярный взрыв и вспенивание графита: внутри графитовых слоев развивается давление до нескольких тысяч атмосфер, и образуется мелкодисперсный углерод с очень низкой (менее 0,01 г/см^3) плотностью (для сравнения: плотность графита составляет 2,27 г/см^3) и высокой (100—300 м^2/г) удельной поверхностью. Из такой графитовой «пены» методом горячего прессования получают углеродные изделия (прокладки, сальники, фольгу и др.) низкой (0,05—0,5 г/см^3) плотности.

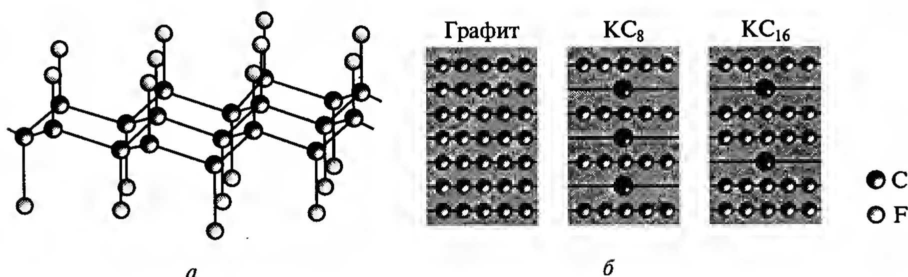


Рис. 5.10. Строение молекул:

а — фторида графита $(CF_x)_n$; *б* — интеркалятов

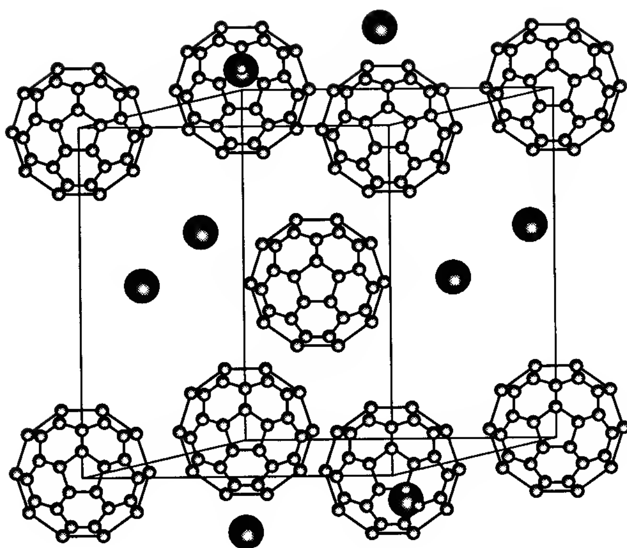


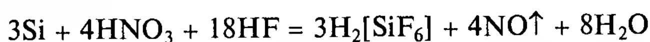
Рис. 5.11. Строение фуллерида калия K_6C_{60}

Расплавленный свинец окисляется на воздухе до глета PbO, а при 500 °C в избытке кислорода — до сурика Pb_3O_4.

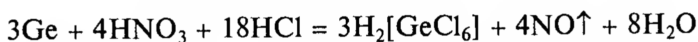
Химическая активность веществ сильно зависит не только от температуры, но и от размеров образцов. Аморфные и мелкокристаллические вещества более активны и вступают в реакции при более низких температурах.

В соответствии со значениями стандартных электродных потенциалов $E°$ (см. табл. 5.3) олово и свинец располагаются до водорода, а германий — после водорода. Поэтому с кислотами-неокислителями реагируют лишь олово и свинец.

Кремний в кислой среде покрывается нерастворимой пленкой SiO_2 и пассивируется. Кремний, а также германий растворяются в смеси концентрированных кислот ($HNO_3 + HF$, $HNO_3 + HCl$), при этом одна из них действует как комплексообразователь:

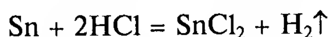


$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$



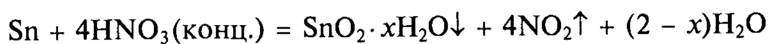
$$3Ge + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[GeCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Олово легко растворяется в разбавленных кислотах (HCl, H_2SO_4):



$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$$

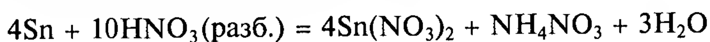
Из-за невысокого электродного потенциала (см. табл. 5.3, рис. 5.12) процесс растворения протекает медленно. Реакция с концентрированной (60 %-й) азотной кислотой приводит к образованию осадка β-оловянной кислоты $SnO_2 \cdot xH_2O$:



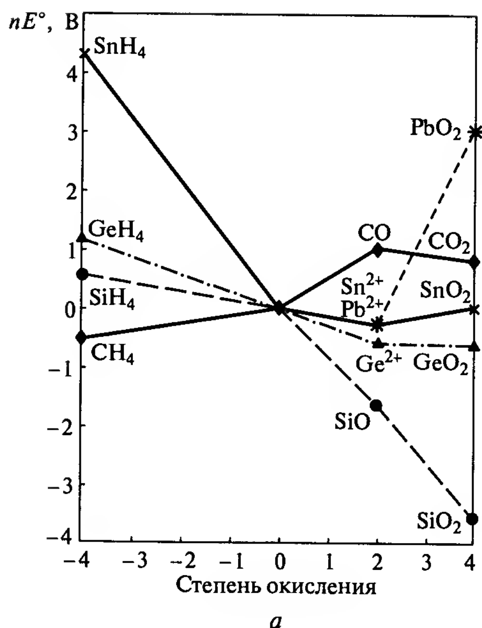
$$Sn + 4HNO_3(\text{конц.}) = SnO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4NO_2\uparrow + (2 - x)H_2O$$

а с горячим олеумом — к ковалентному сульфату $Sn(SO_4)_2$.

Нитрат олова(II) образуется при взаимодействии металла с очень разбавленной (3—5 %-й) азотной кислотой:



$$4Sn + 10HNO_3(\text{разб.}) = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$



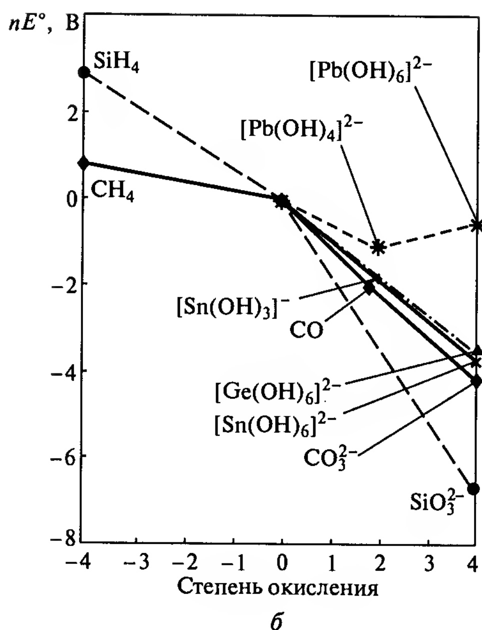
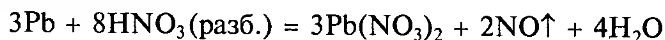


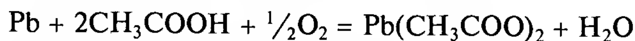
Рис. 5.12. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для элементов 14-й группы в кислых pH 0 (*а*) и щелочных pH 14 (*б*) растворах

Растворение свинца легче всего происходит в хлорной и разбавленной (30 %-й) азотной кислоте:



$$3Pb + 8HNO_3(\text{разб.}) = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

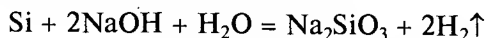
а в присутствии окислителя — и в уксусной кислоте:



$$Pb + 2CH_3COOH + {}^1\!/_2O_2 = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

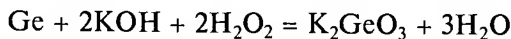
Реакция с соляной кислотой протекает лишь при нагревании, так как образующийся хлорид $PbCl_2$ на холоде малорастворим. С серной кислотой свинец практически не реагирует, пассивирует его и очень крепкая азотная кислота.

Кремний термодинамически неустойчив к диспропорционированию на силикат-ион SiO_3^{2-} и силан SiH_4 (см. рис. 5.12). Однако SiH_4 в щелочном растворе легко окисляется с образованием водорода. Таким образом, кремний, особенно мелкодисперсный, растворяется в щелочах:



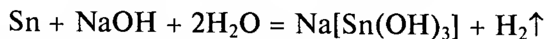
$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Реакция германия с щелочами протекает лишь в присутствии окислителей:



$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2GeO_3 + 3H_2O$$

Олово по сравнению с германием более активно и окисляется горячими растворами щелочей до гексагидроксостанната(II):



$$Sn + NaOH + 2H_2O = Na[Sn(OH)_3] + H_2\uparrow$$

Свинец с щелочами не взаимодействует.

5.5. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

Свойства углеводородов рассматривают в курсе органической химии. Водородные соединения Si, Ge, Sn и Pb называются силанами, германами, станнанами и плюмбанами соответственно. По составу, строению и физическим свойствам силаны и германы $Э_nH_{2n+2}$ (Э = Si, Ge) напоминают гомологический ряд углеводородов. Энергии связей Э—Э и Э—Н в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb понижаются (см. табл. 5.2), поэтому уменьшается количество водородных соединений (n = 14 для Si, n = 9 для Ge, n = 2 для Sn, n = 1 для Pb) и понижается их устойчивость.

Метан и другие низшие алканы могут быть получены при гидрировании угля, однако эта реакция не имеет практического значения. Кремний, германий, олово и свинец непосредственно с водородом не взаимодействуют, поэтому их гидриды получают действием тетрагидроалюмината (алюмогидрида) лития на тетрахлориды, например:



$$SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$$

Кроме гидридов $Э_nH_{2n+2}$ известны гидриды ненасыщенного ряда — полисилены $(SiH_2)_n$, полигермены $(GeH_2)_n$ ($2 < n < 10$) и для кремния — циклические силены SiC_5H_{10} и SiC_6H_{12}, которые по составу и строению аналогичны соответствующим углеводородам.

Наиболее изучены простейшие гидриды $ЭH_4$, свойства которых приведены в табл. 5.4. Молекулы $ЭH_4$ представляют собой тетраэдры, их дипольный момент равен нулю. Межмолекулярное взаимодействие определяется наведенным диполем химической связи, поэтому с увеличением размера молекул температуры плавления и кипения в ряду CH_4—SiH_4—GeH_4—SnH_4 возрастают.

С ростом радиуса атома энергия связи Э—Н постепенно убывает, что приводит к уменьшению термической устойчивости водородных соединений. Плюмбан PbH_4 был получен лишь в следовых количествах и практически не охарактеризован.

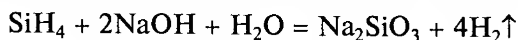
В ряду электроотрицательности водород расположен между углеродом и остальными элементами 14-й группы, поэтому в углеводородах атом С несет частичный отрицательный заряд δ–, а в водородных соединениях остальных эле-

Таблица 5.4

Строение и свойства гидридов MH_4 элементов 14-й группы

Свойство	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4
ΔH_f°, кДж/моль	–75,2	33,4	90,2	163	250
Длина связи Э—Н, нм	0,109	0,148	0,153	0,170	
Энергия связи Э—Н, кДж/моль	414	318	309	297	205
$t_{пл}$, °C	–182	–185	–165	–146	
$t_{кип}$, °C	–162	–112	–88	–52	
Плотность, г/см^3	0,242 (–164 °C)	0,680 (–186 °C)	1,52 (–142 °C)		

ментов — частичный положительный заряд δ+. Кроме того, возрастание атомного радиуса вниз по группе создает возможность повышения координационного числа и образования промежуточных соединений, понижающих энергию активации и, следовательно, увеличивающих скорость соответствующих реакций. Все это делает центральный атом в силане, германе и станнане необычайно чувствительным к нуклеофильной атаке. Реакционная способность этих соединений существенно выше, чем алканов. Например, метан реагирует с хлором лишь на свету по свободно-радикальному механизму, в то время как хлорирование гидридов кремния и олова протекает очень интенсивно и в темноте. Метан устойчив к гидролизу, тогда как SiH_4 и GeH_4 активно взаимодействуют с водой, причем гидролиз существенно ускоряется щелочами:


$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$$

Силан, герман и станнан являются сильными восстановителями:

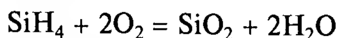

$$SiH_4 + 2AgCl = SiH_3Cl + HCl + 2Ag$$

при нагревании они разлагаются:


$$MH_4 \overset{t^\circ}{=} M + 2H_2$$

в результате чего можно получать металлы высокой чистоты.

При комнатной температуре метан CH_4 по кинетическим причинам не реагирует с O_2, хотя термодинамически эта реакция возможна. Силан же самопроизвольно загорается на воздухе:


$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

При замещении водорода на металл в соответствующих гидридах образуются их производные — карбиды, силициды, германиды, станниды и плюмбиды. Их состав не подчиняется простым правилам валентности, а химическая связь изменяется от ионной и ковалентной до типично металлической.

Рассмотрим сначала свойства карбидов. По типу химической связи можно выделить ковалентные, ионные (или солеобразующие) и металлические карбиды.

Ионные карбиды, содержащие дискретные ионы C^{4-} (Al_4C_3, Be_2C), формально являются продуктами замещения водорода в метане на металл и называются метанидами. При их гидролизе образуется метан:


$$Be_2C + 4H_2O = CH_4\uparrow + 2Be(OH)_2\downarrow$$

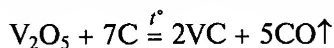
Некоторые карбиды содержат ионы C_2^{2-} и формально являются производными ацетилена — их называют ацетилидами. К ним относятся карбиды щелочных $M^I_2C_2$ и щелочноземельных $M^{II}C_2$ металлов (см. рис. 3.2, *а*), а также лантанидов LnC_2 (Ln — лантан или лантанид). Они мало устойчивы и взрывоопасны. При гидролизе ацетилидов выделяется ацетилен:


$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2\downarrow$$


$$2LaC_2 + 6H_2O = 2La(OH)_3\downarrow + 2C_2H_2\uparrow + H_2\uparrow$$

В структуре некоторых карбидов (Li_4C_3, Mg_2C_3) содержится линейный ион C_3^{4-}. При их гидролизе образуется смесь метилацетилена ($CH_3{-}C{\equiv}CH$) и аллена ($CH_2{=}C{=}CH_2$).

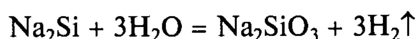
К металлическим относятся карбиды *d*-элементов с делокализованной металлической связью. Они химически инертны, проявляют металлические свойства (блеск, высокую электро- и теплопроводность), обладают высокой твердостью, жаропрочностью, а по температуре плавления существенно превосходят исходные металлы: например, титан плавится при 1670 °C, а карбид титана — при 3150 °C. Металлические карбиды синтезируют прокаливанием смесей порошков металлов или их оксидов с углем при высоких температурах:



$$V_2O_5 + 7C \overset{t^\circ}{=} 2VC + 5CO\uparrow$$

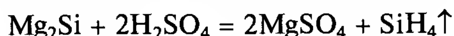
а также методами порошковой металлургии — нагреванием спрессованных порошков простых веществ. Металлические карбиды (например, цементит Fe_3C) придают твердость и износоустойчивость многим сплавам. Из карбидов вольфрама, титана и тантала изготавливают резцы для обработки металлов.

Кремний более электроположителен, чем углерод, поэтому силициды по свойствам более похожи на бориды (диагональное сходство). Силициды щелочных и щелочноземельных металлов характеризуются преимущественно ионной связью и химически наиболее активны. Многие из них (например, KSi, $BaSi_2$) состоят из катионов металла и тетраэдров Si_4^{4-}, изоструктурных и изоэлектронных молекуле белого фосфора. Они легко разрушаются водой с выделением водорода:



$$Na_2Si + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 3H_2\uparrow$$

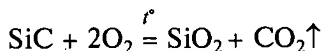
или разбавленными кислотами с выделением SiH_4 и других силанов:



$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + SiH_4\uparrow$$

Многие силициды переходных металлов обладают металлической проводимостью, которая вызвана перекрыванием частично заполненных *d*-орбиталей металла. Силициды используют для получения жаропрочных и кислотоупорных сплавов и высокотемпературных полупроводниковых материалов ($CrSi_2$, $ReSi_2$). Соединения лантанидов применяют как поглотители нейтронов в атомной энергетике.

В силицидах неметаллов осуществляется чаще всего ковалентная связь. Среди них особое место занимает карбид кремния (карборунд) SiC, имеющий структуру типа алмаза (рис. 5.13) с чередующимися атомами Si и C. Карборунд характеризуется высокой твердостью и высокой температурой плавления (2800 °C). Он исключительно химически стоек по отношению к кислотам, в том числе HF, и окисляется кислородом только при температурах выше 1000 °C:



$$SiC + 2O_2 \overset{t^\circ}{=} SiO_2 + CO_2\uparrow$$

Карборунд — прекрасный материал для изготовления полупроводниковых диодов и транзисторов, работающих при высоких температурах.

Получают силициды сплавлением простых веществ или восстановлением смеси оксидов коксом в электропечах:



$$MO + xSiO_2 + (1 + 2x)C = MSi_x + (1 + 2x)CO\uparrow$$

Подобно кремнию германий, олово и свинец образуют с некоторыми металлами металлиды: германиды MGe, MGe_4 (M — щелочные металлы), станниды Na_nSn_9, n = 2, 3, 4; плюмбиды Na_2Pb_5, $NaPb_3$. В структуре германидов

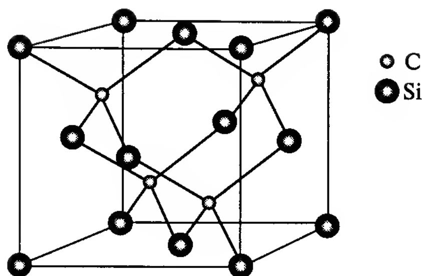


Рис. 5.13. Строение карборунда

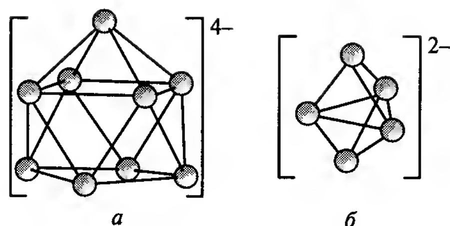


Рис. 5.14. Строение ионов Цинтля: *а* — Sn_9^{4-}; *б* — Pb_5^{2-}

MGe, как и в силицидах, присутствуют тетраэдры Ge_4. Однако в отличие от Si для Ge, Sn и Pb более характерно образование кластерных многоатомных анионов, например M_9^{4-} (ионов Цинтля) со связями M—M. Полидентатные лиганды, например этилендиамин $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ (En) или криптанд $N\{(C_2H_4)O(C_2H_4)O(C_2H_4)\}_3N$ (Crypt), стабилизируют ионы Цинтля (рис. 5.14, *а*). Кристаллы $[Na_2(En)_3]Ge_9$ и $[Na_4(En)_7]Sn_9$, содержащие кластерные анионы, выделены с помощью этилендиамина при восстановлении металлидов натрием в жидком аммиаке. Реакции криптанда со сплавами NaSn и $NaPb_2$ в этилендиамине приводят к красным кристаллам солей $[Na(Crypt)]_2^+[Sn_5]^{2-}$ и $[Na(Crypt)]_2^+[Pb_5]^2$, содержащим кластерные анионы M_5^{2-}, имеющие форму тригональной бипирамиды (рис. 5.14, *б*).

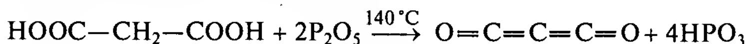
5.6. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

В кислородных соединениях (оксидах, гидроксидах, кислотах) элементы 14-й группы проявляют степени окисления +2, +4.

5.6.1. Кислородные соединения углерода

Углерод помимо двух устойчивых оксидов: диоксида углерода (углекислого газа) CO_2 и монооксида углерода (угарного газа) CO, образует неустойчивые C_3O_2 и C_5O_2. Получен и эпоксид фуллерена $C_{60}O$, в котором атом O соединен с двумя соседними атомами углерода в бакминстерфуллерене.

Оксид C_3O_2 (субоксид углерода) получают осторожной дегидратацией малоновой кислоты, ангидридом которой он является:



$$HOOC—CH_2—COOH + 2P_2O_5 \xrightarrow{140\,^{\circ}C} O{=}C{=}C{=}C{=}O + 4HPO_3$$

Оксид C_3O_2 представляет собой бесцветный газ с отвратительным запахом, при хранении полимеризующийся с образованием продукта желтого или фиолетового цвета.

Монооксид углерода(II) CO. Бесцветный газ ($t_{пл}$ = –205 °C, $t_{кип}$ = –192 °C), не имеющий запаха и сильно ядовитый. Комплекс CO с гемоглобином в 300 раз устойчивее аналогичного комплекса O_2, из-за чего нарушается перенос кислорода красными кровяными тельцами в организме и наступает «кислородное голодание» клеток.

В молекуле CO имеется тройная связь. В рамках метода валентных связей две связи образованы путем перекрывания неспаренных 2*p*-электронов углерода и кислорода, а третья — по донорно-акцепторному механизму за счет свободной атомной орбитали 2*p* углерода и электронной пары 2*p* кислорода.

Метод валентных связей объясняет наличие тройной связи и донорные свойства молекулы CO, обусловленные неподеленной парой электронов. Однако он не может объяснить природу акцептирования монооксидом углерода электронов атома переходного металла при образовании комплексных соединений, например карбонилов.

Особенности химической связи и свойства CO удается объяснить, используя метод молекулярных орбиталей.

При построении диаграммы молекулярных орбиталей необходимо помнить, что разница энергий 2*s*- и 2*p*-орбиталей углерода невелика, в то время как в случае кислорода — существенна. Кислород имеет бóльшую электроотрицательность, чем углерод, а его орбитали расположены ниже по энергии. Как известно, существуют орбитали σ- и π-типа. Друг с другом могут взаимодействовать лишь орбитали близкие по энергии и одинаковые по симметрии (σ либо π). Одна и та же атомная орбиталь способна вносить вклад в формирование нескольких молекулярных орбиталей. После этих предварительных замечаний можно перейти к анализу диаграммы молекулярных орбиталей (рис. 5.15).

Взаимодействие 2*s*-орбиталей атомов C и O приводит к образованию связывающей 1σ и разрыхляющей 2σ МО, а взаимодействие $2p_z$-орбиталей C и O — к образованию связывающей 3σ и разрыхляющей 4σ МО. Вследствие взаимодействия МО 1σ, 2σ, 3σ и 4σ, имеющих одинаковую симметрию, энергии МО 1σ и 2σ несколько понижаются, а энергии МО 3σ и 4σ возрастают. Взаимодействие АО $2p_x$ и $2p_y$ приводит к возникновению двух пар МО: 1π и 2π. Энергетическое положение π-орбиталей не зависит от энергии σ-орбиталей, так как они имеют другую симметрию. Поскольку энергия молекулярной орбитали 3σ повысилась, то она оказалась выше МО 1π. На внешних орбиталях углерода и кислорода в сумме находится 10 (4 + 6) электронов. Таким образом, электронную конфигурацию молекулы CO можно записать в виде $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$.

На основании диаграммы молекулярных орбиталей можно сделать некоторые выводы об особенностях химической связи и свойствах CO. Восемь из десяти (6 от атома кислорода и 4 от атома углерода) валентных электронов в молекуле находятся на связывающих МО 1σ, 1π, 3σ, а два электрона — на разрыхляющей МО 2σ. Разрыхляющие орбитали 2π и 4π остаются свободными. Отсюда следует, что порядок связи в молекуле равен (8 − 2) : 2 = 3, что согласуется с методом валентных связей. Тройная связь C≡O прочная, ее энергия составляет 1070 кДж/моль, что превышает энергию связи N≡N (939 кДж/моль) в изоэлектронной молекуле N_2.

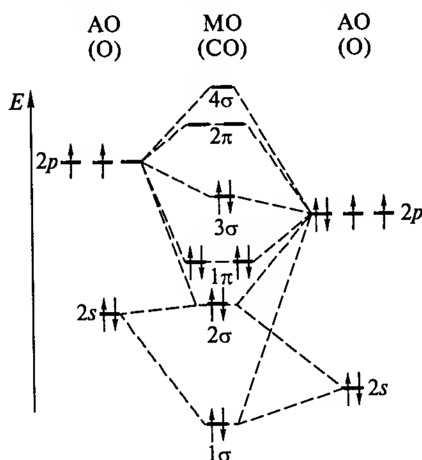


Рис. 5.15. Схема молекулярных орбиталей молекулы CO

Молекула CO не содержит неспаренных электронов, т. е. является диамагнитной. Полярность молекулы трудно предсказать даже на качественном уровне, так как электронная плотность МО 1σ и 1π смещена к атому

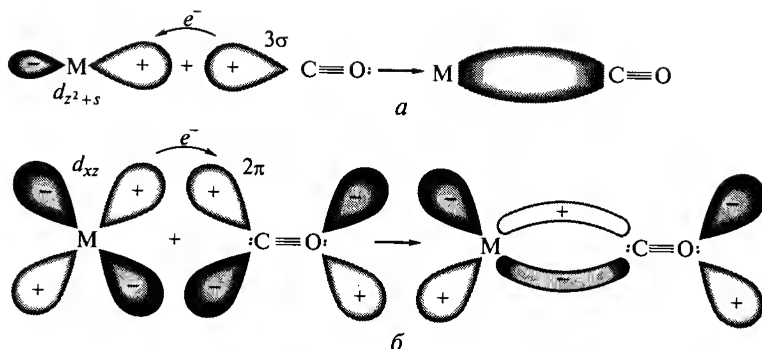


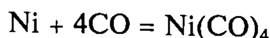
Рис. 5.16. Образование σ- и π-связей в карбонилах:

а — образование σ-связи при взаимодействии заполненной МО 3σ молекулы СО и (d_{z^2} + *s*)-гибридной орбитали металла; *б* — образование π-связи при взаимодействии вакантной МО 2π молекулы СО с заполненной d_{xz}-орбиталью металла

кислорода, а МО 2σ и 3σ — к атому углерода. Экспериментально наблюдаемый дипольный момент молекулы μ = 0,11 D объясняется смещением 3σ-электронов к атому С и появлением на нем небольшого отрицательного заряда. Этот необычный факт не согласуется с соображениями электроотрицательности, согласно которым отрицательный конец диполя должен находиться на более электроотрицательном атоме — кислороде.

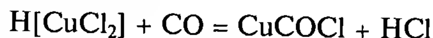
Молекула СО сочетает свойства σ-донора и π-акцептора. Донорные свойства СО связаны с наличием электронной пары на связывающей 3σ молекулярной орбитали. С другой стороны, две вакантные 2π-орбитали СО могут принимать *d*-электроны переходного металла М и образовывать π-связи М—С. Такое донорно-акцепторное взаимодействие объясняет большую прочность химической связи в карбонилах переходных металлов (рис. 5.16).

Карбонилы образуются при взаимодействии СО с переходными металлами или их безводными галогенидами:



$$\mathrm{Ni + 4CO = Ni(CO)_4}$$

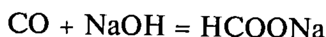
Солянокислый раствор хлорида меди(I), содержащий комплексную кислоту $\mathrm{H[CuCl_2]}$, обратимо поглощает СО:



$$\mathrm{H[CuCl_2] + CO = CuCOCl + HCl}$$

В растворе хлорид карбонилмеди(I) присутствует в виде димеров с мостиковыми атомами хлора, а твердый продукт, полученный в неводной среде, представляет собой полимер (рис. 5.17)*.

Монооксид углерода относится к несолеобразующим оксидам, он мало растворим в воде (2,32 мл в 100 г воды при 20 °С) и не взаимодействует с растворами щелочей. Однако при повышенных температурах (100—130 °С) и давлениях (до 5 атм) с расплавленными щелочами СО образует соли муравьиной кислоты — формиаты:

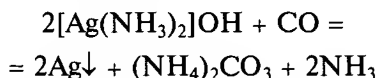


$$\mathrm{CO + NaOH = HCOONa}$$

* *Hakansson M., Jagner S.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 5241.

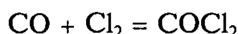
что позволяет формально рассматривать его как ангидрид муравьиной кислоты.

Наличие свободной электронной пары на связывающей МО 3σ обусловливает восстановительные свойства CO, например способность восстанавливать серебро из аммиачных растворов его солей:



$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CO =$$
$$= 2Ag\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3$$

На воздухе и в кислороде он сгорает красивым синим пламенем, окисляясь до CO_2. Катализаторы способствуют разрыву тройной связи в CO, и, например, в присутствии активированного угля CO легко присоединяет хлор:



$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

с образованием фосгена (дихлорида карбонила). С серой CO при 350 °C дает карбонилсульфид COS. Оба вещества: $COCl_2$ и COS при комнатной температуре — бесцветные ядовитые газы.

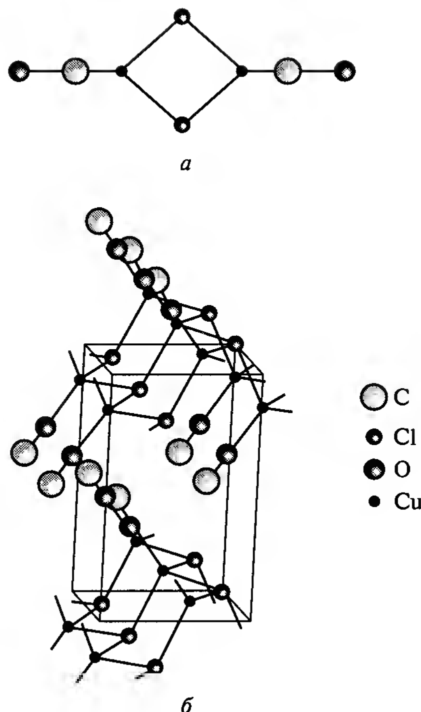
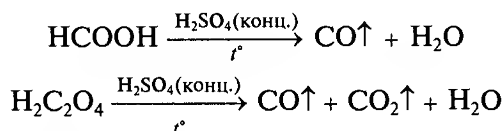


Рис. 5.17. Строение CuCOCl в растворе (*а*) и в кристалле (*б*)

В лаборатории для синтеза угарного газа проводят дегидратацию муравьиной или щавелевой кислот под действием концентрированной H_2SO_4:



$$HCOOH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4(\text{конц.})} CO\uparrow + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4(\text{конц.})} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

В промышленности CO получают, пропуская воздух через раскаленный уголь, а в смеси с водородом (синтез-газ) — взаимодействием раскаленного угля с парами воды.

Применяется CO как восстановитель, например, при получении металлов из их оксидов, а также в органическом синтезе — при получении спиртов, углеводородов, альдегидов и т. д.

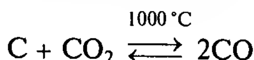
Диоксид углерода CO_2. Углекислый газ играет важную роль в биологических (фотосинтез), природных (парниковый эффект) и геохимических (растворение в океанах и образование карбонатов) процессах. В больших количествах он поступает в окружающую среду в результате сжигания органического топлива, гниения отходов и др.

Молекула CO_2 (O=C=O) линейная, что соответствует минимальному отталкиванию связывающих электронных пар, длина связи C = O равна 0,116 нм, а ее средняя энергия — 806 кДж/моль. В рамках метода валентных связей две σ-связи C—O образованы *sp*-гибридизованной орбиталью атома углерода и $2p_z$-орбиталями атомов кислорода. Не участвующие в *sp*-гибридизации $2p_x$- и

$2p_y$-орбитали атома углерода перекрываются с аналогичными орбиталями атомов кислорода. При этом образуются две π-орбитали, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях.

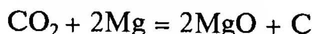
Благодаря симметричному расположению атомов кислорода молекула CO_2 неполярная, поэтому диоксид мало растворим в воде (один объем CO_2 в одном объеме H_2O при 1 атм и 15 °C). Неполярность молекулы приводит к слабым межмолекулярным взаимодействиям и низкой температуре тройной точки: $t = -57{,}2$ °C и $P = 5{,}2$ атм.

Химически CO_2 инертен, что обусловлено высокой энергией связей O=C=O. С сильными восстановителями при высоких температурах CO_2 проявляет окислительные свойства. Углем он восстанавливается до угарного газа CO:



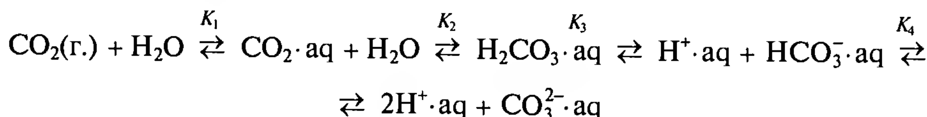
$$C + CO_2 \xrightleftharpoons{1000\,°C} 2CO$$

Магний, зажженный на воздухе, продолжает гореть и в атмосфере CO_2:



$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Водные растворы диоксида углерода. Углекислый газ медленно растворяется в воде. В растворе он находится в основном в виде сольватированных молекул CO_2, и лишь незначительная (примерно 0,3 %) часть — в форме *угольной кислоты* H_2CO_3. При этом устанавливаются следующие равновесия:



$$CO_2(г.) + H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} CO_2\cdot aq + H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} H_2CO_3\cdot aq \overset{K_3}{\rightleftarrows} H^+\cdot aq + HCO_3^-\cdot aq \overset{K_4}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows 2H^+\cdot aq + CO_3^{2-}\cdot aq$$

константы которых при 20 °C равны

$K_1 = [CO_2\cdot aq]/p(CO_2) = 3{,}6\cdot 10^{-2}$; $K_2 = [H_2CO_3]/[CO_2\cdot aq] = 3\cdot 10^{-2}$;
$K_3 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 2{,}5\cdot 10^{-4}$; $K_4 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 5\cdot 10^{-11}$

Фазовая диаграмма CO_2 (рис. 5.18). В стандартных условиях ($t = 25$ °C, $P = 1$ атм) диоксид углерода находится в газообразном состоянии. Твердый CO_2 («сухой лед») состоит из молекул. При атмосферном давлении он не плавится, а сублимируется (при −78 °C), не превращаясь в жидкость. «Сухой лед» используют как хладагент: его смеси с ацетоном или диэтиловым эфиром позволяют понизить температуру до −78 или −100 °C соответственно. При повышенных давлениях CO_2 находится в жидком состоянии, а выше критической точки B, где исчезают различия между жидкостью и паром, — в сверхкритическом. Сверхкритический CO_2 используют как многофункциональный растворитель, например, для экстракции кофеина из кофе, как эффективный осушитель и пр.

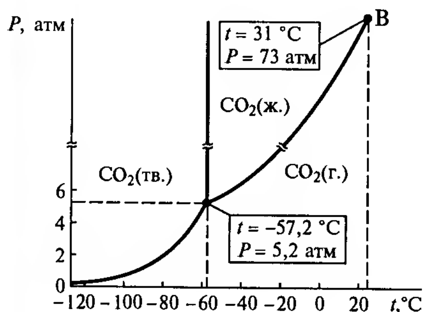


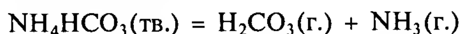
Рис. 5.18. Фазовая диаграмма CO_2

Поскольку основная масса диоксида углерода в водном растворе находится в виде $CO_2 \cdot aq$, а не в форме H_2CO_3, то константу K_3 диссоциации H_2CO_3 правильнее записывать по отношению к общей концентрации CO_2:

$$K_3 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2 + H_2CO_3] = 4 \cdot 10^{-7}$$

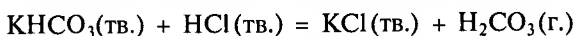
Таким образом, H_2CO_3 — слабая и неустойчивая кислота, которую в свободном виде из водных растворов выделить нельзя. Вода, насыщенная углекислым газом при комнатной температуре, имеет pH 3,7.

Тем не менее в газообразных продуктах разложения NH_4HCO_3 при –190 °C масс-спектрометрически обнаружены частицы H_2CO_3:



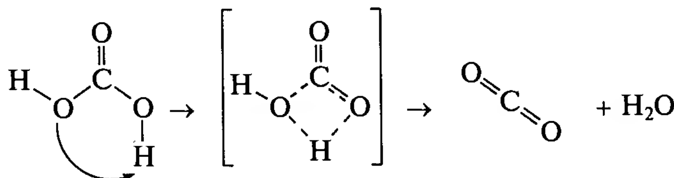
$$NH_4HCO_3(\text{тв.}) = H_2CO_3(\text{г.}) + NH_3(\text{г.})$$

Свободная угольная кислота получена при замораживании жидким азотом растворов $KHCO_3$ и HCl в метаноле CH_3OH с последующим нагреванием смеси до 25 °C*.

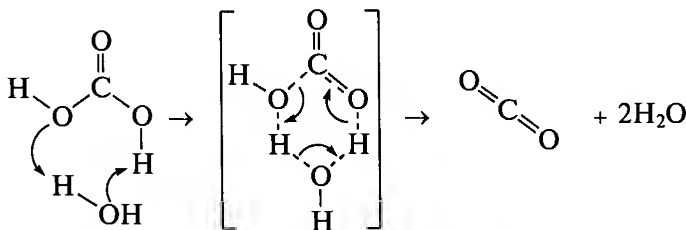


$$KHCO_3(\text{тв.}) + HCl(\text{тв.}) = KCl(\text{тв.}) + H_2CO_3(\text{г.})$$

В отсутствие воды угольная кислота относительно устойчива. Разложение H_2CO_3 — пример автокаталитического процесса. Реакция ускоряется по мере образования молекул воды. Предполагается, что процесс протекает через циклическое переходное состояние:



В водном растворе разложение молекул H_2CO_3 протекает практически мгновенно**:



Приведенная в основном тексте концентрация угольной кислоты в растворе соответствует содержанию не свободных молекул H_2CO_3, а циклических гидратов, подобных приведенному выше.

Соли угольной кислоты называются *карбонатами*. Карбонат-ион CO_3^{2-} имеет форму правильного плоского треугольника. Три sp^2-гибридные орбитали атома углерода участвуют в образовании σ-ковалентной связи с тремя атомами кислорода. Оставшаяся *p*-орбиталь, перпендикулярная плоскости треугольника, перекрывается с аналогичной орбиталью каждого атома кислорода, что приводит к образованию делокализованной системы π-связей (рис. 5.19). В результате кратность связи C—O повышается до 1,33.

---

* *Hage W., Hallbrucker A., Mayer E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8427.

** *Loerting T., Tautermann C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. No. 5. P. 893.

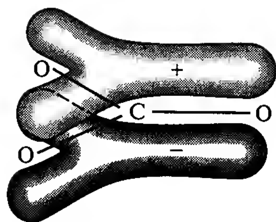
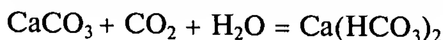


Рис. 5.19. Строение карбонат-иона

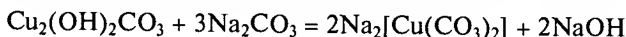
Карбонаты двухвалентных металлов трудно растворимы в воде, но их растворимость повышается в присутствии CO_2 за счет образования бикарбонатов:



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

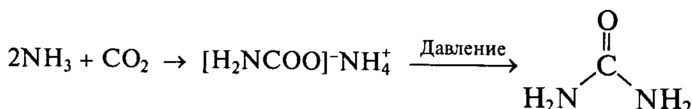
Температура распада карбонатов на оксид металла и CO_2 повышается по мере усиления электроположительного характера металла и ионного характера связей в кристаллах*.

Донорные свойства CO_3^{2-} проявляются в реакциях образования комплексов с переходными металлами, когда химическая связь образуется за счет вакантных *d*-орбиталей металла и *p*-электронов карбонат-иона. Например, малахит растворяется в горячем растворе соды за счет образования карбонатного комплекса:



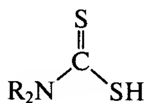
$$Cu_2(OH)_2CO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2[Cu(CO_3)_2] + 2NaOH$$

Производные угольной кислоты. Моноамид угольной кислоты — карбаминовая кислота NH_2COOH — в свободном виде не существует, однако ее соли — карбаматы — хорошо известны. Карбамат аммония образуется при взаимодействии углекислого газа с аммиаком. При нагревании под давлением он превращается в мочевину — диамид угольной кислоты:

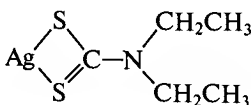


Тиомочевина $(NH_2)_2C{=}S$ — серный аналог мочевины — в водном растворе медленно гидролизуется с образованием аммиака, углекислого газа и сероводорода. Тиомочевину используют для осаждения кристаллических сульфидов некоторых металлов (свинца).

Дитиокарбаминовые кислоты(I) известны главным образом благодаря их солям — дитиокарбаматам. Диалкилдитиокарбаматы щелочных металлов получают взаимодействием сероуглерода CS_2 с аминами в присутствии щелочи.



I



II

Соли переходных металлов (например, II — диэтилдитиокарбамат серебра) синтезируют по обменным реакциям.

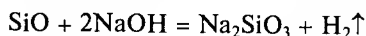
Диалкилдитиокарбаматы используют в качестве фунгицидов и противогрибковых препаратов, в аналитической химии — для обнаружения ионов различных металлов.

* Это показывает сравнение температур (°C), при которых давление диссоциации CO_2 над твердыми карбонатами достигает 101 325 Па (1 атм): $MgCO_3$ 230, $MnCO_3$ 330, $FeCO_3$ 405, $CaCO_3$ 760, $SrCO_3$ 1130, $BaCO_3$ 1300.

5.6.2. Кислородные соединения кремния

Оксиды кремния. Кремний, как и углерод, образует монооксид SiO и диоксид SiO_2. Однако на этом сходство заканчивается. Оба соединения в отличие от оксидов углерода представляют собой тугоплавкие твердые вещества с каркасной структурой. Изменение строения и свойств оксидов при переходе от углерода к кремнию обусловлено уменьшением прочности кратной связи Э—О и увеличением прочности одинарной σ-связи ($E(Si—O) = 443$ и $E(C—O) = 357{,}7$ кДж/моль). Кроме того, увеличение разности электроотрицательностей атомов O и Si способствует росту ионной составляющей химической связи.

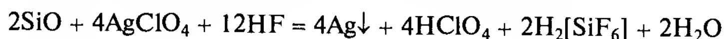
Пары́ монооксида SiO образуются при нагревании кремнезема с кремнием при 1300 °C и конденсируются в черно-коричневый порошок, на воздухе медленно окисляющийся до SiO_2. Твердый SiO обладает значительной химической стойкостью, он практически не растворяется в кислотах, кроме HF, однако легко растворим в щелочах:



$$SiO + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2\uparrow$$

Монооксид кремния обладает хорошими диэлектрическими характеристиками и механической прочностью и поэтому применяется для создания изолирующих и защитных слоев в полупроводниковых устройствах.

Оксид SiO является сильным восстановителем, например:



$$2SiO + 4AgClO_4 + 12HF = 4Ag\downarrow + 4HClO_4 + 2H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

Диоксид кремния широко распространен в природе. Он является главной составной частью кварцевого песка, присутствует в гранитах и песчаниках, а также встречается в виде горного хрусталя и ряда окрашенных форм — фиолетового аметиста, розового кварца, темно-коричневого мориона и др.

При обычном давлении и температуре существуют три кристаллические модификации диоксида кремния SiO_2: кварц, тридимит и кристобалит, устойчивые в определенной области температуры (рис. 5.20). Для каждой модификации известны низкотемпературные α- и высокотемпературные β-формы. Они построены из тетраэдров SiO_4, соединенных с соседними тетраэдрами всеми четырьмя атомами кислорода в трехмерные решетки (именно такое соединение тетраэдров SiO_4 дает общий состав SiO_2: каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум тетраэдрам, т.е. $4 \cdot \frac{1}{2} = 2$ плюс атом кремния внутри тетраэдра). Наиболее наглядно способ их сочленения проявляется в кристобалите. Его структура является производной от структуры алмаза (см. рис. 5.5), здесь атомы кремния соединены кислородными мостиками —Si—O—Si—.

Взаимное расположение связанных тетраэдров SiO_4 в кристаллических модификациях SiO_2 совершенно различное, но между собой α- и β-формы отличаются незначительно (углом поворота тетраэдров относительно друг друга и небольшим смещением атомов). В целом низкотемпературные α-формы представляют собой немного искаженные высокотемпературные β-формы, поэтому переходы между ними протекают быстро и обратимо, без перестройки решетки.

Напротив, взаимные переходы между различными модификациями SiO_2 требуют разрыва связей Si—O—Si и их перестройки по другому пространственному мотиву, из-за чего такие превращения протекают медленно даже при высоких температурах.

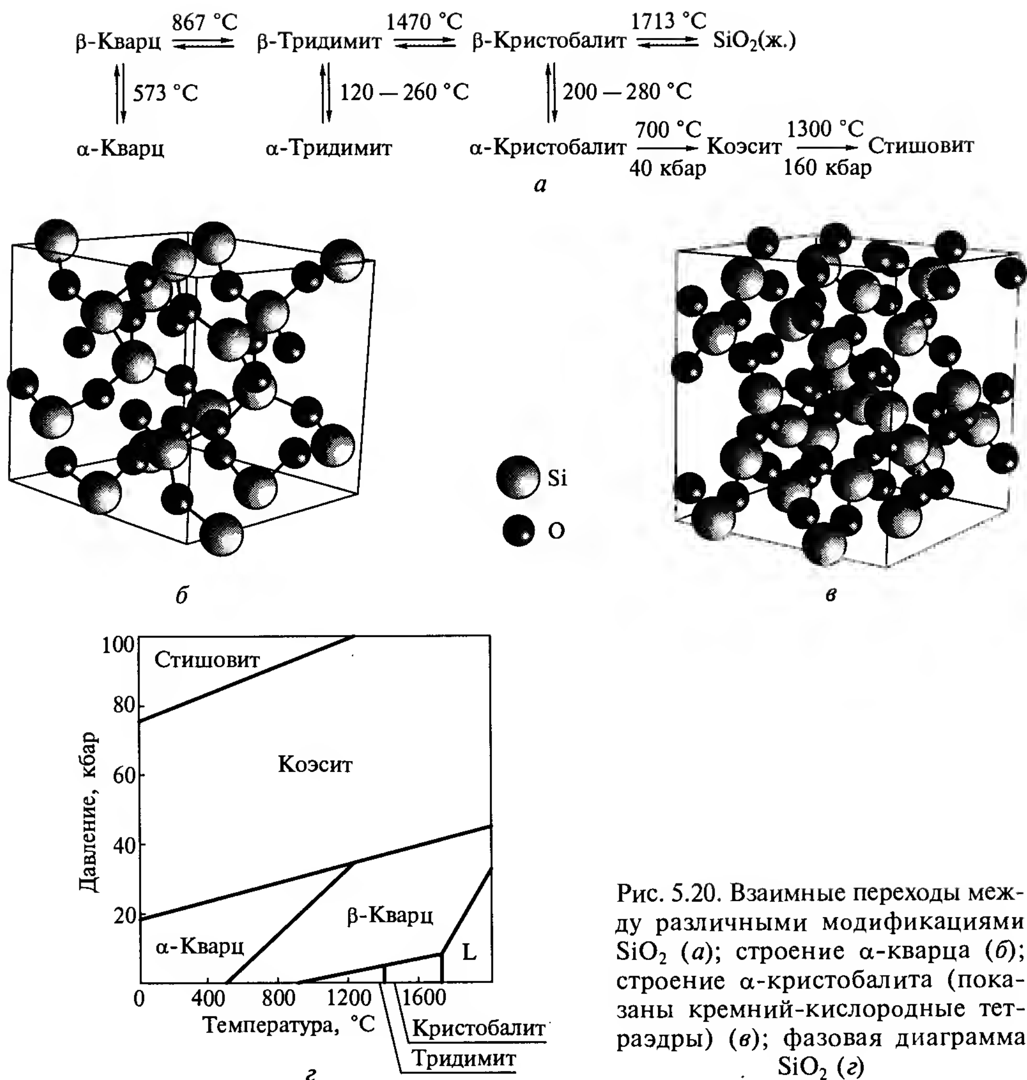
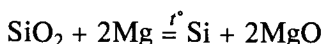


Рис. 5.20. Взаимные переходы между различными модификациями SiO_2 (*а*); строение α-кварца (*б*); строение α-кристобалита (показаны кремний-кислородные тетраэдры) (*в*); фазовая диаграмма SiO_2 (*г*)

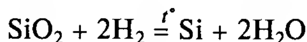
В отличие от остальных модификаций тетраэдры SiO_4 в α- и β-кварце соединены друг с другом в виде спиральных цепей. Эти цепи либо все правовращающие, либо все левовращающие. Поэтому кристаллы кварца оптически активные и обладают пьезоэлектрическими свойствами (при механической деформации, например сжатии, генерируют электрические заряды на противолежащих гранях кристаллов).

Из модификаций SiO_2, существующих при высоких давлениях (коэсита и стишовита), наиболее интересен стишовит (назван в честь русского ученого С. М. Стишова), полученный нагреванием 1230—1330 °C при давлении 160—180 кбар и позднее найденный в метеоритном кратере. Стишовит обладает высокой плотностью 4,39 г/см³ (для сравнения: плотность кварца 2,648 г/см³), так как имеет структуру типа рутила с координационным числом кремния, равным 6.

Химические свойства различных модификаций сходны между собой. При высокотемпературном ($t > 1000$ °C) восстановлении SiO_2 простыми веществами (металлами, углеродом, водородом) образуется кремний:

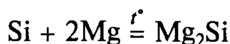


$$SiO_2 + 2Mg \overset{t^\circ}{=} Si + 2MgO$$

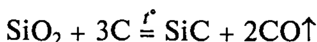


$$SiO_2 + 2H_2 \overset{t^\circ}{=} Si + 2H_2O$$

а при избытке восстановителя — силициды:

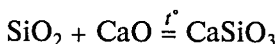


$$Si + 2Mg \overset{t^\circ}{=} Mg_2Si$$



$$SiO_2 + 3C \overset{t^\circ}{=} SiC + 2CO\uparrow$$

Оксид кремния(IV) проявляет кислотные свойства при взаимодействии с растворами и расплавами щелочей, с основными оксидами и карбонатами:



$$SiO_2 + CaO \overset{t^\circ}{=} CaSiO_3$$

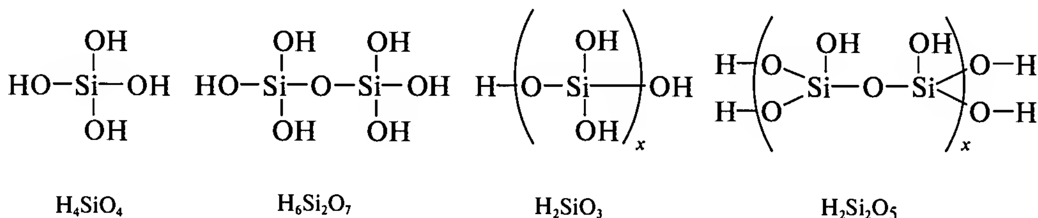
Все формы SiO_2 химически устойчивы к воздействию кислот, но растворяются (кроме стишовита) в плавиковой кислоте HF с образованием комплексной гексафторокремниевой кислоты $H_2[SiF_6]$:



$$SiO_2 + 6HF(р.) = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

Диоксид кремния используется в производстве строительных материалов и стекла, кварц — в пьезоэлементах, преобразующих электрический сигнал в механический и наоборот. Стеклообразный SiO_2 идет на изготовление химической аппаратуры, применяется в радио- и оптоэлектронике как генератор частоты и как материал оптических световодов, в производстве цемента, бетонов, огнеупоров. Недавно на основе диоксида кремния было синтезировано семейство мезопористых молекулярных сит с высокоупорядоченной структурой пор и чрезвычайно высокой (до 1000 м^2/кг) удельной поверхностью.

Кремниевые кислоты и силикаты. SiO_2 — ангидрид кремниевых кислот. Простейшая из которых ортокремниевая H_4SiO_4 не выделена, так как при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Она относится к слабым кислотам: $K_1 = 10^{-10}$, $K_2 = K_3 = 10^{-12}$, что подтверждается щелочной реакцией растворов силикатов щелочных металлов. В водных растворах доказано присутствие кремниевых кислот концентрацией от $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ до $20 \cdot 10^{-4}$ моль/л: ортокремниевой H_4SiO_4 ($SiO_2 \cdot 2H_2O$), пирокремниевой $H_6Si_2O_7$ ($SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O$), метакремниевой H_2SiO_3 ($SiO_2 \cdot H_2O$) и дикремниевой $H_2Si_2O_5$ ($SiO_2 \cdot 0{,}5H_2O$):



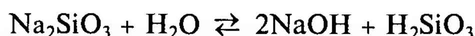
H_4SiO_4 $H_6Si_2O_7$ H_2SiO_3 $H_2Si_2O_5$

Стекло. Стекло известно человечеству с доисторических времен либо как природный (вулканическое непрозрачное стекло — обсидиан, стекла метеоритного происхождения — тектиты), либо как искусственный материал. Стекла получают охлаждением расплавов SiO_2, Na_2CO_3, $CaCO_3$, B_2O_3, P_2O_5 и др. со скоростями, превышающими скорость кристаллизации, поэтому стекла — это аморфные твердые материалы, представляющие собой переохлажденные жидкости. В стеклах сохраняется тетраэдрическая координация атомов Si атомами O, но углы Si—O—Si становятся нерегулярными (ближний порядок) в отличие от кристаллических модификаций SiO_2 (дальний порядок). Поскольку исходные вещества зачастую загрязнены различными примесями, а силикатный расплав очень химически агрессивен и легко растворяет многочисленные оксиды и соли, образующиеся стекла, как правило, окрашены (оксиды FeO + Fe_2O_3 обеспечивают голубую окраску, Cr_2O_3 — зеленую, CoO — синюю, Cu_2O — красную и т.д.). При замещении оксидов, входящих в обычные силикатные стекла примерного состава $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, на оксиды свинца, бора, фосфора, селена, ванадия, титана и многих других элементов получают специальные стекла (алюмосиликатные, боросиликатные, алюмосиликофосфатные и др.). При введении оксида свинца образуются стекла с высоким показателем преломления (хрусталь). Добавки B_2O_3 обеспечивают высокое сопротивление тепловому удару (благодаря очень низкому ($\sim 3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) коэффициенту теплового расширения), высокую прозрачность, огнеупорность (пирекс). Для стекол свойственна фоточувствительность — появление окраски под действием ультрафиолетового, рентгеновского, гамма-излучения и нейтронов. Это явление используют в производстве фотохромных стекол и дозиметрической аппаратуры.

Стекло находится в метастабильном термодинамически неравновесном состоянии и склонно к кристаллизации при высоких температурах. Однако стекла кристаллизуются очень медленно из-за своей высокой вязкости.

Стекловидный SiO_2 сочетает низкий коэффициент теплового расширения ($\sim 0{,}25 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) (для сравнения: обычное стекло имеет коэффициент $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}) с прочностью, оптической прозрачностью и химической инертностью. В химиче-

В воде растворимы только силикаты щелочных металлов и аммония. В растворе они гидролизуются. Процесс формально описывается реакцией:



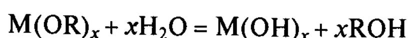
$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2SiO_3$$

Фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы или золи, которые при нагревании, старении или изменении pH могут превращаться в студенистые осадки (гели) поликремниевых кислот $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ переменного состава. При их частичной дегидратации образуются силикагели — материалы с пористым строением и сильно развитой внутренней поверхностью пор. Поэтому силикагели используются как селективные адсорбенты, хроматографические носители, водопоглотители и др.

В водных растворах силикатов устанавливаются исключительно сложные гидролитические равновесия. Так, в 1,5 М водном растворе K_2SiO_3, полученном из KOH и SiO_2 в мольном отношении 1:1, методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах кремния выявлено одновременное присутствие 22 дискретных силикатных анионов: мономеров, димеров, линейных и цикли-

ских лабораториях часто используют легкоплавкое стекло, называемое молибденовым, так как в него можно впаять молибденовую проволоку. Лучшим стеклом для изготовления лабораторной посуды является пирекс — боросиликатное стекло с коэффициентом теплового расширения $4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, выдерживающее нагревание до 800 °С. За 4500 лет использования стекла до середины XX в. его прозрачность смогли увеличить в 10 тысяч раз, а за следующие 30 лет — еще в 10 тысяч раз благодаря развитию химической технологии очистки кварца от примесей и получения оптического волокна. Содержание примесей Cu, Fe, V, H_2O, OH в кварце снижено до нескольких долей на миллиард, благодаря чему очень сильно ослабляются оптические потери: окно из новых материалов толщиной 1 км прозрачнее окна из обычного стекла толщиной 1 мм. Это позволило создать оптиковолоконные световоды диаметром в человеческий волос и длиной несколько тысяч километров. Сейчас оптико-волоконной связью соединены континенты, такая связь протянута от западных границ России до Владивостока.

Помимо простого сплавления компонентов и быстрого охлаждения расплава, стекла, керамику сложного состава и пористые аморфные материалы (силикагель) получают *золь—гель-методом.* Такой процесс обычно проводится растворением алкоксидов металлов $M(OR)_x$ в спиртах (при этом происходит частичная олигомеризация алкоксидов (золей)) с последующим добавлением воды для проведения гидролиза:

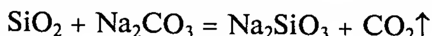


$$M(OR)_x + xH_2O = M(OH)_x + xROH$$

Гидролиз приводит к образованию плотных гелей, которые можно либо высушивать для получения пористых материалов (например,силикагеля — аморфного SiO_2 с диаметром пор 2,2—2,6 нм и площадью поверхности 750—800 $м^2/г$, используемого в качестве адсорбента, носителя металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni), теплоизолятора), либо обжигать для получения плотных керамических материалов и стекол при температурах, значительно ниже их температур плавления. К этому же типу материалов относятся аэрогели, которые получают сверхкритической сушкой. Пористость аэрогелей достигает 98 %.

ческих тримеров и тетрамеров, призматических гексамеров, октамеров и др.* При подкислении они образуют коллоидные растворы или осаждаются в виде малорастворимых соединений.

Метасиликат натрия получают сплавлением SiO_2 с содой:



$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Он представляет собой кристаллический порошок, состоящий из длинных цепочек кремний-кислородных тетраэдров, связанных общими вершинами. Силикат натрия хорошо растворим в воде (18,8 г в 100 г воды при 20 °С), однако процесс растворения протекает медленно, сопровождается гидролизом и образованием золя кремниевой кислоты. Концентрированные растворы Na_2SiO_3, называемые жидким стеклом, используют в качестве канцелярского клея.

В системе $Na_2O—SiO_2$ известны и другие соединения — $Na_2Si_2O_5$, $Na_2Si_3O_7$, $Na_2Si_4O_9$. Из расплава $Na_2SiO_3—NaOH$ получены кристаллы ортосиликата Na_4SiO_4,

* *Knight C. T. G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. P. 1457.

Разнообразне природных и искусственных силикатов. Соли кремниевых кислот составляют большой класс природных и искусственных минералов. Несмотря на разнообразие и сложность состава, силикаты классифицируют на основе простых принципов:

1. Практически все силикаты построены из тетраэдров SiO_4. Благодаря меньшей прочности кратных связей по сравнению с одинарными тетраэдры SiO_4 соединяются друг с другом через общие вершинные атомы кислорода, образуя островные или бесконечные цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные структуры.

2. Атомы Si в тетраэдрах могут замещаться на атомы других элементов, например, на атомы алюминия с образованием алюмосиликатов.

Островные силикаты (рис. 5.21) содержат дискретные группы SiO_4^{4-} (фенакит Be_2SiO_4), $Si_2O_7^{6-}$ (тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$) и циклические метасиликатные группы $[(SiO_3)_n]^{2n-}$ (берилл $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$). В природе преобладают цепные (рис. 5.21, *д*) и ленточные (рис. 5.21, *е*) силикаты, например сподумен $LiAl[SiO_3]_2$, а также асбест, построенный из фрагментов $[Si_4O_{11}]^{6-}$ (см. рис. 5.21, *е*). Объединением слоев и цепей формируются слои (тальк $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$ (рис. 5.21, *ж*)), а объединением слоев по вершинным атомам кислорода — трехмерные каркасные структуры, как в полевых шпатах ($KAl[Si_3O_8]$), цеолитах ($NaCa_{0,5}[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 10H_2O$) и каолите ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (рис. 5.22, *д*).

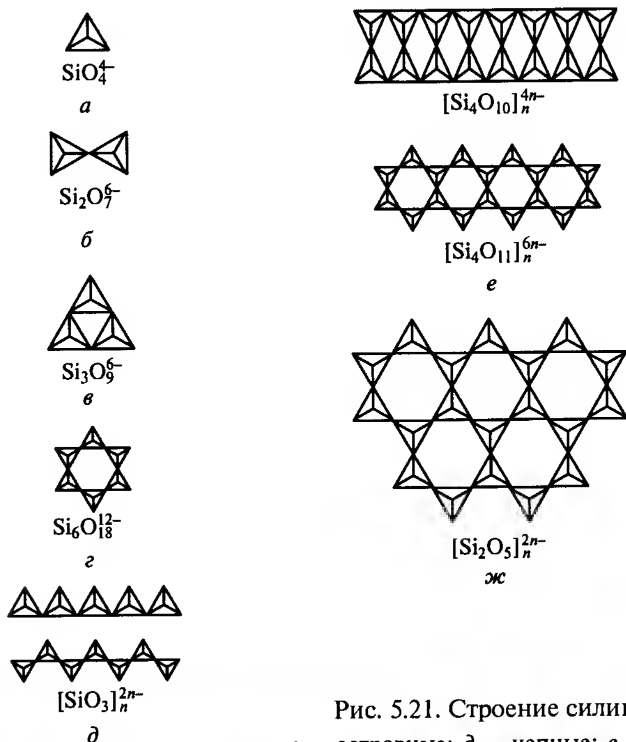


Рис. 5.21. Строение силикатов:
а—г — островные; *д* — цепные; *е* — ленточные; *ж* — слоистые

Цеолиты — это большая группа природных и синтетических соединений с уникальными свойствами. В их структуре тетраэдры SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} объединены в полиэдры так, что образуется система туннелей или пересекающихся каналов строго определенного размера (рис. 5.22, *а—г*). В этих пустотах располагаются катионы, компенсирующие заряд алюмокремнекислородных тетраэдров, а также молекулы H_2O. Вода в цеолитах может обмениваться на спирты, аммиак и другие вещества, а также удаляться при нагревании. При этом возникают так называемые молекулярные сита, которые поглощают только те вещества, молекулы которых могут войти в их полости (диаметром 0,3—1,3 нм), что позволяет использовать молекулярные сита для разделения углеводородов (с линейными и разветвленными цепями), осушки газов и жидкостей. Одни катионы в цеолитах способны замещаться на другие, что используется для создания *ионообменников* (катионитов).

Сходное с цеонитами строение имеет ультрамарин $[Na_8(S_2)(Al_6Si_6O_{24})]$ и родственные ему соединения, например лазурит $[Na_3Ca(AlSiO_4)_3S]$. В них в кубоктаэдры (рис. 5.22, *а*, *б*) наряду с атомами кремния входят и атомы алюминия, а катионы и анионы располагаются в пустотах каркаса. Яркую синюю окраску ультрамарину обеспечивают ионы S_2^- и S_3^-, максимум поглощения которых наблюдается при 600 нм.

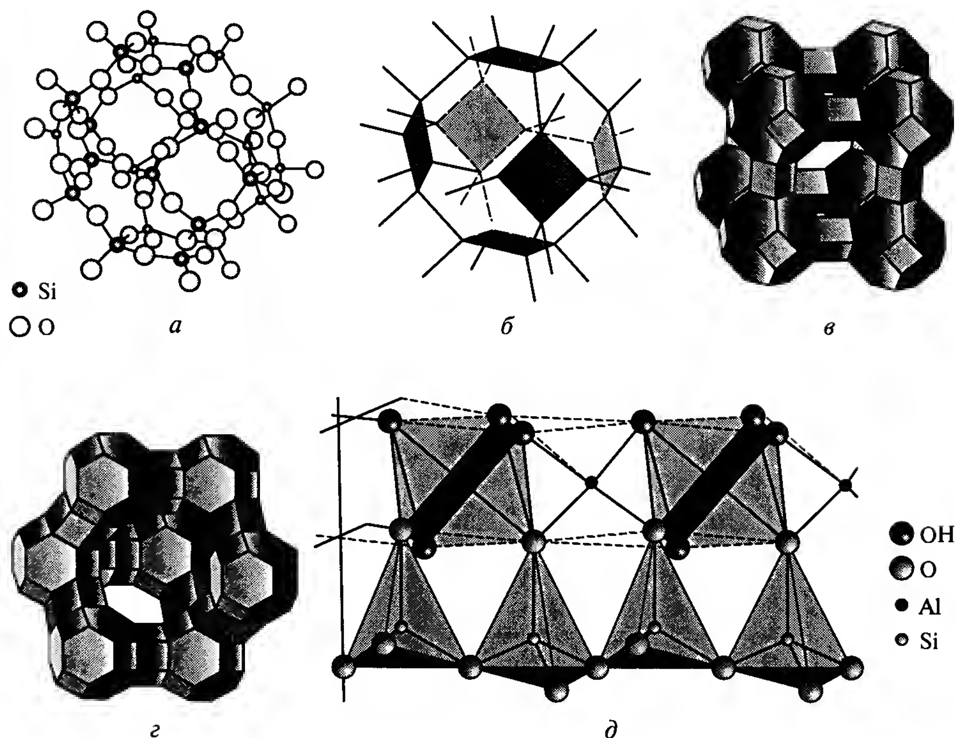


Рис. 5.22. Строение каркасных алюмосиликатов-цеолитов (*а—г*) и каолинита — белой глины (*д*):

а — образование кубоктаэдров из 24 тетраэдров SiO_4; *б* — схематическое изображение кубоктаэдра; *в*, *г* — структуры цеолитов; *д* — структура каолинита

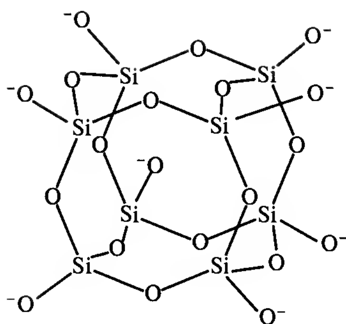


Рис. 5.23. Строение иона $[Si_8O_{20}]^{8-}$

который устойчив лишь в отсутствие воды. Из растворов метасиликатов даже в присутствии щелочи кристаллизуются полимерные мета- ($Na_2SiO_3(H_2O)_6$), олигомерные ($Na_2Si_4O_8(OH)_2(H_2O)_4$) или кислые орто-формы, например $Na_3HSiO_4(H_2O)_2$, $Na_2H_2SiO_4(H_2O)_4$, $Na_2H_2SiO_4(H_2O)_8$. Последняя из них, известная под названием нонагидрат $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, кристаллизуется при соотношении $SiO_2 : Na_2O : H_2O = 10 : 12{,}75 : 88$.

Растворением диоксида кремния в растворе гидроксида тетраметиламмония были получены кристаллы октамерного силиката* $[(CH_3)_4N]_8[Si_8O_{20}] \cdot 69H_2O$, атомы кремния в котором, расположенные в вершинах куба, связаны между собой кислородными мостиками (рис. 5.23). Недавно удалось выделить и метиловый эфир этой октамерной кислоты** $[Si_8O_{12}](OCH_3)_8$.

5.6.3. Кислородные соединения германия, олова и свинца

В кислородных соединениях (оксидах, гидроксидах, солях) элементы 14-й группы проявляют степени окисления +2, +4.

Соединения M(IV). При движении вниз по группе по мере увеличения размера атомов M^{+4} их координационные числа в ряду диоксидов и других кислородных соединений возрастают от 4 до 6, понижается прочность связи M—O, ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства. В то время как диоксиды CO_2 и SiO_2 являются исключительно кислотными, диоксиды германия, олова и свинца являются амфотерными, причем для PbO_2 основные свойства уже преобладают. По мере ослабления прочности связей M—O заметно уменьшается устойчивость высших оксидов и гидроксидов, и возрастают их окислительные свойства. Из-за низкой термической устойчивости PbO_2, единственный из диоксидов 14-й группы, не может быть получен при окислении свинца кислородом. Это соединение является сильным окислителем.

Некоторые свойства диоксидов MO_2 представлены в табл. 5.5.

Диоксид германия GeO_2 — белое кристаллическое вещество, его получают окислением германия кислородом или обезвоживанием гидратов. Проявляется много аналогий в структурах и химических свойствах оксидов Ge(IV) и Si(IV). По строению GeO_2 очень близок к SiO_2: в гексагональной модификации GeO_2, изоструктурной β-кварцу, координация атомов Ge тетраэдрическая. Тетрагональный GeO_2 структурно аналогичен фазе

* *Hoebblen D., Wieker W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. V. 43. P. 384.

** *Day V. W., Klemperer W. G., Mainz V. V., Millar D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8262.

Таблица 5.5

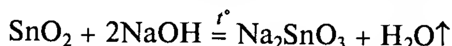
Свойства оксидов MO_2

Свойство	CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
$t_{пл}$, °C	–57,2 (5,2 атм)	1610	1116	2000	>280*1
$t_{кип}$, °C	–79 (субл.)	2950		2500	
ΔH_f°, кДж/моль	–393,5	–910,9	–554,7	–580,8	–276,6
Длина связи M—O, нм	0,116	0,161	0,187	0,205	0,218

*1 Разлагается.

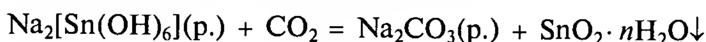
высокого давления SiO_2 (стишовиту) с октаэдрической координацией атомов Ge. Стекловидный GeO_2 похож на плавленый кварц. Синтезированы германиевые аналоги основных типов (островные, циклические, цепные) силикатов и алюмосиликатов. Диоксид германия амфотерен с преобладанием кислотных свойств. По сравнению с кремнием его несколько более выраженный металлический характер проявляется в существовании солей $Ge(SO_4)_2$, $Ge(ClO_4)_4$, не имеющих аналогов в химии кремния.

Диоксид олова SnO_2 — белое тугоплавкое вещество (см. табл. 5.5) со структурой типа рутила, амфотерное с преобладанием основных свойств, нерастворимое в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей. Легко растворяется в расплавленных гидроксидах щелочных металлов, образуя станнаты:



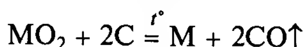
$$SnO_2 + 2NaOH \overset{t^\circ}{=} Na_2SnO_3 + H_2O\uparrow$$

При обработке водой станнат Na_2SnO_3 превращается в растворимый гексагидроксостаннат* $Na_2[Sn(OH)_6]$. Такие соединения сильно гидролизуются, гидролиз можно усилить действием углекислого газа:



$$Na_2[Sn(OH)_6](р.) + CO_2 = Na_2CO_3(р.) + SnO_2 \cdot nH_2O\downarrow$$

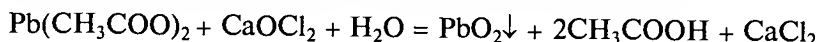
Диоксиды GeO_2, SnO_2 обладают слабыми окислительными свойствами и могут быть восстановлены до металла углеродом (как и PbO_2):



$$MO_2 + 2C \overset{t^\circ}{=} M + 2CO\uparrow$$

Диоксид олова используется как материал для получения керамики, стекол, эмалей, красителей (например, розовый SnO_2/Cr_2O_3). Тонкие пленки SnO_2 прозрачны для видимого света, обладают высокой электропроводностью, которая зависит от окружающей атмосферы. Это позволяет использовать их для создания газовых сенсоров для экспресс-анализа загрязнений атмосферы, в качестве компонентов антиобледенительных покрытий самолетов и автомобилей, люминесцентных экранов телевизоров, а также нагревательных систем.

Диоксид свинца PbO_2 — кристаллическое вещество темно-бордового цвета со структурой типа рутила. Получают его электролизом или окислением растворимых солей Pb(II) сильными окислителями, например:



$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2\downarrow + 2CH_3COOH + CaCl_2$$

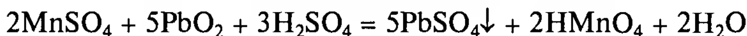
* Ион $[Sn(OH)_6]^{2-}$ имеет геометрию правильного октаэдра; см.: *Jacobs H., Stahl R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 1863.

или в среде NaOH:


$$PbO + NaOCl = PbO_2\downarrow + NaCl$$

В воде, разбавленных кислотах HCl, HNO_3, H_2SO_4 и щелочах PbO_2 не растворяется. В смесях с концентрированными кислотами PbO_2 действует как сильный окислитель, например:

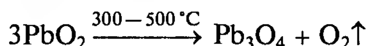

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$


$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4\downarrow + 2HMnO_4 + 2H_2O$$


$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Будучи очень сильным окислителем, диоксид PbO_2 способен окислить воду до кислорода ($E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) = 1{,}46$ В). При обработке диоксида концентрированными растворами щелочей образуются комплексные гексагидроксоплюмбат-ионы $[Pb(OH)_6]^{2-}$, которые устойчивы в щелочных растворах и выделяются в виде солей $M_2^{+1}[Pb(OH)_6]$.

Для олова и свинца помимо моно- и диоксидов известны оксиды со смешанными степенями окисления катионов, например Pb_3O_4 — свинцовый сурик, долгое время использовавшийся в качестве красного пигмента. Сурик получают окислением свинца на воздухе при 500 °С. Он также образуется при прокаливании высшего оксида свинца:

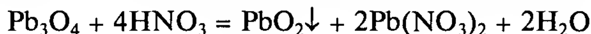

$$3PbO_2 \xrightarrow{300-500\,^\circ C} Pb_3O_4 + O_2\uparrow$$

Процесс протекает ступенчато с образованием промежуточных упорядоченных оксидов свинца: $Pb_{12}O_{19}$ (293 °С) и $Pb_{12}O_{17}$ (351 °С). При повышенном давлении кислорода выделен черный оксид Pb_2O_3. В этих оксидах одновременно содержатся Pb^{+2} и Pb^{+4}. Аналогичный по составу с суриком оксид есть и у олова, Sn_3O_4.

Свинцовый сурик $Pb_2^{+2}Pb^{+4}O_4$ построен из цепей октаэдров $Pb^{+4}O_6$ (Pb—O 0,214 нм), сочлененных противолежащими ребрами. Эти цепи между собой соединены атомами Pb^{+2}, образующими тригональные пирамиды с тремя атомами O (рис. 5.24, *а*). Присутствие в сурике атомов свинца в разных степенях окисления можно доказать, обрабатывая его ледяной уксусной кислотой, в результате чего образуется смесь ацетатов Pb(II) и Pb(IV):


$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_4 + 4H_2O + 2Pb(CH_3COO)_2$$

или азотной кислотой, при этом образуется осадок диоксида:


$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Состав высших гидроксидов германия, олова и свинца не соответствует простым формулам H_2MO_3 или $M(OH)_4$. Они представляют собой гидратированные диоксиды $MO_2 \cdot xH_2O$, свойства которых определяются количеством присоединенной воды (наиболее заметно это для олова). Подобно H_2SiO_3 германиевая кислота образует коллоидные растворы, но в отличие от кремневой кислоты несколько растворима в воде. Ее растворы имеют кислую реакцию и обладают электропроводностью. Гидраты $MO_2 \cdot xH_2O$ (особенно германия и олова) амфотерные и образуют соответствующие анионные $M_2^{+1}M^{+4}O_3$, $M_2^{+1}[M^{+4}(OH)_6]$ и катионные $M^{+4}(SO_4)_2$, $M^{+4}(CH_3COO)_4$ формы. Анионные формы, например германаты Na_2GeO_3,

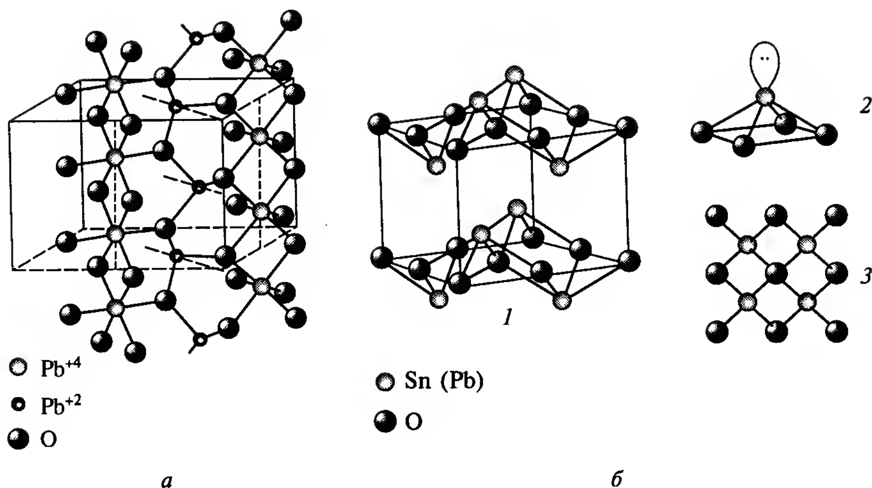
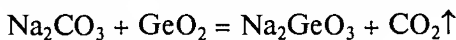


Рис. 5.24. Строение:

а — свинцового сурика Pb_3O_4; *б* — оксидов SnO, PbO (*1* — кристаллическая структура, *2* — координационный полиэдр, *3* — вид сверху на один из слоев)

K_4GeO_4, станнаты Na_2SnO_3, K_4SnO_4 и плюмбаты Ca_2PbO_4, в которых ионы M^{4+} проявляют анионную функцию, получают сплавлением твердых веществ:



$$Na_2CO_3 + GeO_2 = Na_2GeO_3 + CO_2\uparrow$$

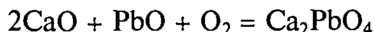


$$2K_2O + GeO_2 = K_4GeO_4$$



$$2CaO + PbO_2 = Ca_2PbO_4$$

или окислением:



$$2CaO + PbO + O_2 = Ca_2PbO_4$$

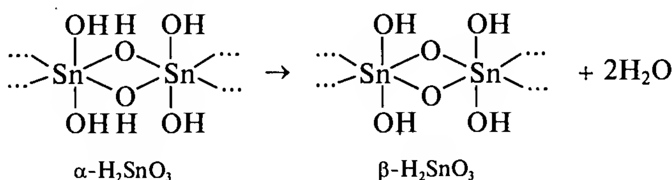
При обработке этих соединений азотной кислотой образуется осадок диоксида:



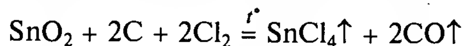
$$Ca_2PbO_4 + 4HNO_3 = PbO_2\downarrow + 2Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Анионные гидроксокомплексы, например $Na_2[Sn(OH)_6]$, $K_2[Pb(OH)_6]$, получают действием на соль или гидроксид избытком щелочи.

При гидролизе $SnCl_4$ в присутствии NH_3 образуется гидрат $SnO_2 \cdot xH_2O$. Свежеполученный осадок (α-оловянная кислота) растворяется в кислотах и щелочах. После стояния или слабого нагревания из нее образуется β-оловянная кислота, растворимая только в расплавленных щелочах. Пониженная реакционная способность β-кислоты объясняется процессами поликонденсации, приводящими к уменьшению числа поверхностных активных OH-групп в результате образования прочных связей Sn—O—Sn:

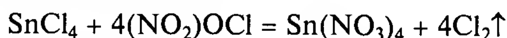


В обеих оловянных кислотах атомы олова имеют правильную октаэдрическую координацию, такую же, как и в SnO_2. α-Форма образуется также при действии кислот на гексагидроксостаннаты, а β-форма — при растворении олова в концентрированной азотной кислоте. Нерастворимую β-оловянную кислоту можно перевести в растворимое состояние, подвергнув ее дегидратации, а затем сплавив оксид с щелочными (MOH, M_2CO_3) или кислотными ($K_2S_2O_7$) реагентами, либо путем хлорирования в смеси с углем:



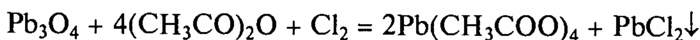
$$SnO_2 + 2C + 2Cl_2 \overset{t^\circ}{=} SnCl_4\uparrow + 2CO\uparrow$$

Из катионных форм M(IV) наиболее известны галогениды MX_4 и соли: для олова — безводные сульфат $Sn(SO_4)_2$ и нитрат $Sn(NO_3)_4$, для свинца — ацетат $Pb(CH_3COO)_4$. Бесцветные кристаллы $Sn(NO_3)_4$ образуются при реакции $SnCl_4$ с N_2O_5 или гипохлоритом нитрония:



$$SnCl_4 + 4(NO_2)OCl = Sn(NO_3)_4 + 4Cl_2\uparrow$$

а удобным методом получения ацетата свинца является действие хлора на суспензию Pb_3O_4 в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида:



$$Pb_3O_4 + 4(CH_3CO)_2O + Cl_2 = 2Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2\downarrow$$

При охлаждении раствора тетраацетат свинца кристаллизуется в виде бесцветных игл ($t_{пл} = 175\,°C$). Они растворяются в неполярных растворителях, что указывает на ковалентную природу химической связи, а при попадании в воду мгновенно разлагаются.

Соединения M(II). Все элементы в степени окисления +2 обладают неподеленной электронной парой, которая обусловливает их стереохимию и донорные свойства. Соединения M(II) являются восстановителями, причем восстановительная способность резко убывает вниз по группе: от кремния к свинцу. В этом направлении происходит рост термической устойчивости и основных свойств. Для Sn^{+2} и особенно Pb^{+2} в растворах характерны уже преимущественно катионные формы.

Свойства монооксидов элементов 14-й группы представлены в табл. 5.6.

Монооксид германия подобно монооксиду кремния образуется в результате сопропорционирования простых веществ с диоксидами при высокой температуре и может быть выделен в твердом виде только при быстром охлаждении (закалке) газовой фазы:



$$GeO_2 + Ge = 2GeO$$

Таблица 5.6

Свойства монооксидов элементов 14-й группы

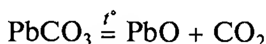
Свойство	CO	SiO	GeO	SnO	PbO
Цвет	Бесцветный	Черно-коричневый	Серый	Синий (красный)	Желтый (красный)
$t_{пл}$, °C	–205	>1730	700 (возг.)	Разлагается	886
$t_{кип}$, °C	–192	1880			1580
ΔH_f°, кДж/моль	–110,5	–103,0	–155,0	–296,0	–217,6

Монооксид GeO можно получить также восстановлением диоксида фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 или осторожным обезвоживанием гидроксида $Ge(OH)_2$. Твердый GeO, как и SiO, склонен к диспропорционированию на германий и диоксид. Он является сильным восстановителем, на воздухе медленно окисляется до GeO_2.

Оксиды Sn(II) и Pb(II) образуются в результате термического разложения ряда солей или гидратированных оксидов олова(II) и свинца(II) без доступа воздуха:

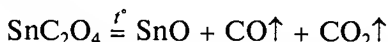


$$Pb(NO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} PbO + 2NO_2 + O_2$$



$$PbCO_3 \overset{t^\circ}{=} PbO + CO_2$$

Оксид олова(II) образуется лишь при мягком нагревании в инертной или восстановительной атмосфере:



$$SnC_2O_4 \overset{t^\circ}{=} SnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

При сильном нагревании (>380 °C) оксид SnO диспропорционирует на олово и диоксид:



$$2SnO \overset{t^\circ}{=} SnO_2 + Sn$$

а при нагревании на воздухе выше 270 °C экзотермически окисляется.

Монооксид SnO известен в нескольких кристаллических модификациях. Самая обычная — сине-черная образуется при действии аммиака на горячий водный раствор хлорида олова(II) в атмосфере CO_2:



$$SnCl_2 + 2NH_3 + H_2O = SnO\downarrow + 2NH_4Cl$$

Вещество имеет слоистую структуру (рис. 5.24, *б*), в которой каждый атом металла соединен с четырьмя атомами кислорода, расположенными в форме квадрата по одну сторону от него. Неподеленная электронная пара атома Sn(II) занимает вершину тетрагональной пирамиды. Расстояния Sn—Sn между слоями (0,370 нм) очень близки к аналогичным в β-олове (0,377 нм). При давлении выше 90 ГПа SnO переходит в красную ромбическую модификацию, химически более инертную.

Монооксид SnO и его гидроксидные формы — типичные амфотерные соединения: легко растворяются в кислотах, образуя соответствующие соли или комплексы Sn(II), и в щелочах, давая гидроксоион $Sn(OH)_3^-$ пирамидальной формы (рис. 5.25, *а*). Твердые гидроксостаннаты(II) (или станниты) состоят из цепочек, образованных такими пирамидами (рис. 5.25, *б*).

Соли Sn(II) в водных растворах сильно гидролизованы. В них присутствуют различные гидроксокатионы $[Sn(H_2O)_2(OH)]^+$, $[Sn_2(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$ и $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$, из которых в водных растворах в ши-

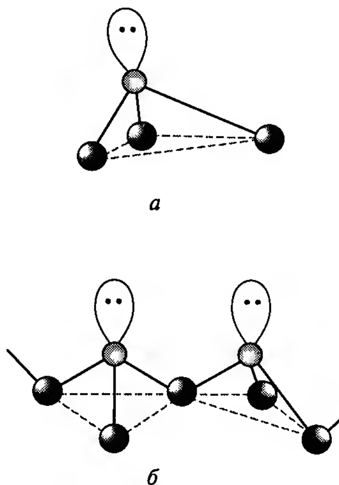


Рис. 5.25. Строение ионов: *а* — $[Sn(OH)_3]^-$; *б* — $[SnO(OH)]^-$

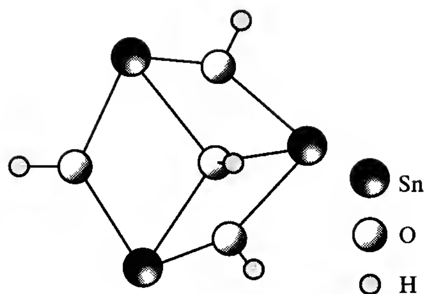


Рис. 5.26. Строение $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$

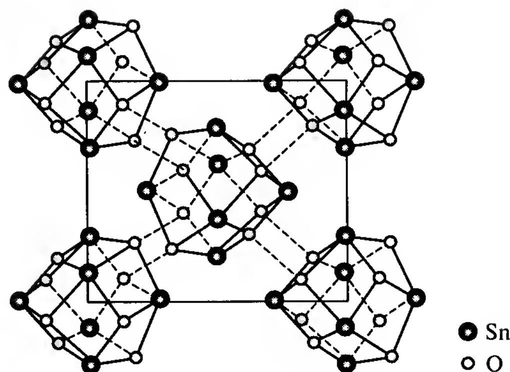
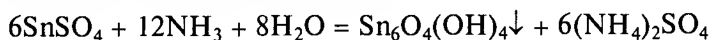


Рис. 5.27. Строение $Sn_6O_4(OH)_4$ (атомы водорода не показаны)

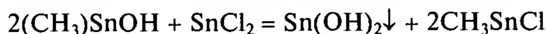
роком диапазоне pH преобладает тример. В его состав входят три мостиковые гидроксильные группы, две из них соединяют по два атома Sn, а третья группа OH связана со всеми тремя атомами металла этого кластера* (рис. 5.26).

При действии оснований на растворы солей олова(II) осаждаются не гидроксиды простого состава $Sn(OH)_2$, а оксогидроксиды $Sn_6O_4(OH)_4$, содержащие связи Sn—Sn (0,259 нм) и объединенные между собой водородными связями в бесконечные структуры** (рис. 5.27):



$$6SnSO_4 + 12NH_3 + 8H_2O = Sn_6O_4(OH)_4\downarrow + 6(NH_4)_2SO_4$$

Однако белый аморфный осадок состава $Sn(OH)_2$ (строение неизвестно) может быть выделен из оловоорганических соединений, растворенных в тетрагидрофуране:



$$2(CH_3)SnOH + SnCl_2 = Sn(OH)_2\downarrow + 2CH_3SnCl$$

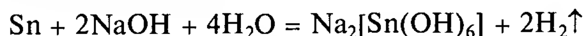
Из солей олова(II) наибольшее распространение в лабораторной практике получили хлорид и сульфат. Хлорид готовят растворением металла в соляной кислоте, а сульфат — действием олова на концентрированный раствор медного купороса.

Оксид и гидроксид олова(II) являются амфотерными — при растворении их в щелочах образуются гидроксостаннаты(II), например $Na[Sn(OH)_3]$, $Na_2[Sn_2O(OH)_4]$. В горячих растворах они диспропорционируют:



$$2Na[Sn(OH)_3] \stackrel{t^\circ}{=} Sn\downarrow + Na_2[Sn(OH)_6]$$

Именно этим объясняется образование производных олова(IV) при растворении металла в горячей щелочи:



$$Sn + 2NaOH + 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2\uparrow$$

Для монооксида PbO известны две кристаллические формы: красная тетрагональная (глет), устойчивая при комнатной температуре, и желтая ромбиче-

---

* *Donaldson J. D., Grimes S. M., Johnston S. R., Abrahams I.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 2273.

** *Abrahams I., Grimes S. M., Johnston S. R., Knowles J. C.* // Acta Cryst. 1996. V. C52. P. 286.

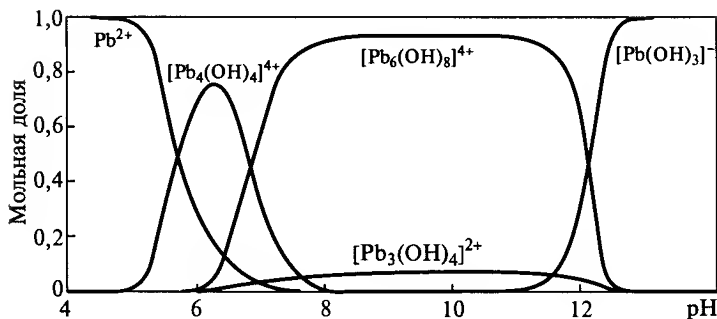
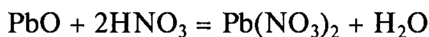


Рис. 5.28. Содержание различных катионных форм в 0,1 М растворе перхлората свинца(II) при температуре 25 °С

ская (массикот), стабильная выше 488 °С. Свинцовый глет ($t_{пл}$ = 897 °С), наиболее важный и широко используемый из оксидов свинца, получают окислением расплавленного металла при 630 °С. По своему строению аналогичен SnO (рис. 5.24, *б*), межатомные расстояния Pb—O равны 0,230 нм.

В отличие от монооксидов германия и олова PbO проявляет преимущественно основные свойства:



$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

Он растворяется лишь в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов(II) $[Pb(OH)_6]^{4-}$.

Водные растворы солей свинца более устойчивы к гидролизу и окислению, чем растворы аналогичных солей олова(II). Хорошо растворимые в воде нитрат $Pb(NO_3)_2$, ацетат $Pb(CH_3COO)_2$ (свинцовый сахар) и перхлорат $Pb(ClO_4)_2$ получают взаимодействием PbO с растворами кислот. В растворах солей свинца также существует сложная смесь различных оксогидроксокатионов* (рис. 5.28), некоторые из которых выделены в кристаллическом виде в форме солей (рис. 5.29).

При растворении 0,14 моля PbO в 100 мл 1 М раствора хлорной кислоты были получены кристаллы гидроксосоли $[Pb_6O(OH)_6](ClO_4)_4 \cdot H_2O$, кластерный гидроксокатион которой близок по строению формам оксогидроксидов**. Известны и более сложные оксогидроксокатионы***, например $[Pb_{13}O_8(OH)_6]$. Это еще раз свидетельствует о сложных гидролитических равновесиях, существующих в водных растворах.

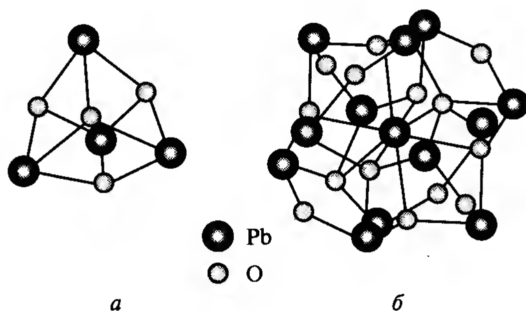


Рис. 5.29. Строение катионов: *а* — $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$; *б* — $[Pb_{13}O_8(OH)_6]^{4+}$

Гидроксид свинца(II), осаждаемый при действии щелочи на рас-

* *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. — N. Y.: Wiley, 1976.

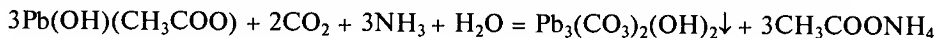
** *Olin A., Soderquist R.* // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 3505.

*** *Li Y., Krivovichev S.V., Burns P.C.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 158. P. 74.

творы солей свинца(II), подобно гидроксиду олова(II) представляет собой оксогидроксид $Pb_6O_4(OH)_4$.

К малорастворимым солям свинца относятся галогениды, сульфид, сульфат, селенат, карбонат, силикат и др. Основной карбонат свинца $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (природный минерал гидроцеруссит) долгое время использовали в качестве белой краски (свинцовые белила).

Белила получали действием углекислого газа на основной ацетат свинца(II), предварительно полученный растворением оксида PbO в свинцовом сахаре:



$$3Pb(OH)(CH_3COO) + 2CO_2 + 3NH_3 + H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2\downarrow + 3CH_3COONH_4$$

При хранении на воздухе белила чернеют, так как покрываются тонким слоем сульфида PbS.

Средний карбонат (минерал церуссит) образуется при действии на раствор соли свинца избытка гидрокарбоната:

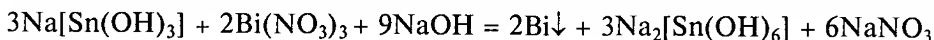


$$Pb(CH_3COO)_2 + 2NaHCO_3 = PbCO_3\downarrow + 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

Гидротермальным синтезом из PbO и раствора соды получены также оксо- и оксогидроксокарбонаты* $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$, $Pb_3O_2(CO_3)$ и $Pb_2O(CO_3)$.

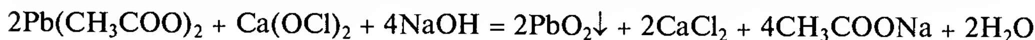
В настоящее время мировое производство соединений свинца сокращается в связи с их высокой токсичностью.

Восстановительные свойства соединений ослабевают в ряду Ge(II) — Sn(II) — Pb(II). Так, производные Ge(II) и Sn(II) в растворах — сильные восстановители:



$$3Na[Sn(OH)_3] + 2Bi(NO_3)_3 + 9NaOH = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3$$

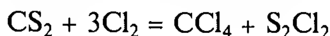
Растворы солей олова(II) во избежание окисления хранят над металлическим оловом. Напротив, соединения Pb(II) на воздухе устойчивы и проявляют восстановительные свойства лишь в присутствии сильных окислителей:



$$2Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OCl)_2 + 4NaOH = 2PbO_2\downarrow + 2CaCl_2 + 4CH_3COONa + 2H_2O$$

5.7. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

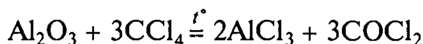
Тетрагалогениды элементов 14-й группы. Соединения получают прямым синтезом при избытке галогена. Для углерода такая реакция возможна только с фтором. Тетрафторуглерод получают либо фторированием карборунда SiC фтором, либо в результате реакции CO_2, CO или $COCl_2$ с тетрафторидом серы SF_4. Химическая инертность и стабильность CF_4 по сравнению с CH_4 усиливаются из-за большей прочности связей C—F. Поэтому фторуглероды устойчивы к действию кислот, щелочей, окислителей, восстановителей до 577 °C. Полимеризацией тетрафторэтилена C_2F_4 синтезируют химически инертный пластик — тефлон — с очень низким коэффициентом трения. Тетрахлорид углерода (четыреххлористый углерод) — обычный негорючий растворитель — в промышленности получают взаимодействием сероуглерода или CH_4 с хлором:



$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

* *Krivovichev S. V., Burns P. C.* // Mineralogical Mag. 2000. V. 64. No. 6. P. 1077.

Тетрахлоруглерод CCl_4 — удобный хлорирующий реагент для получения безводных хлоридов металлов из их оксидов:



$$Al_2O_3 + 3CCl_4 \overset{t^\circ}{=} 2AlCl_3 + 3COCl_2$$

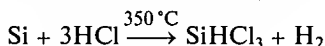
Тетрахлоруглерод идет на производство фреонов, но из-за разрушающего воздействия фреонов на озоновый слой и токсичности самого CCl_4 использование последнего ограничено.

Некоторые свойства тетрахлоридов представлены в табл. 5.7.

Кремний образует галогениды SiX_4 со всеми галогенами: от газообразного SiF_4 до твердого SiI_4. В бесцветных SiX_4 прослеживается постепенное повышение температуры плавления и температуры кипения с ростом молекулярной массы.

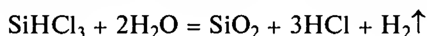
Бесцветные летучие тетрагалогениды кремния получают взаимодействием кремния или карбида SiC с галогенами. Они состоят из молекул, имеющих форму правильного тетраэдра. В отличие от тетрагалогенидов углерода соединения SiX_4 координационно ненасыщенны, поэтому быстро и полностью гидролизуются водой (кроме SiF_4) с выделением $SiO_2 \cdot nH_2O$. С хлоридами щелочных металлов они не реагируют.

При пропускании над нагретым кремнием сухого хлороводорода образуется силикохлороформ $SiHCl_3$ — бесцветная подвижная жидкость:



$$Si + 3HCl \xrightarrow{350\,^\circ C} SiHCl_3 + H_2$$

Силикохлороформ является сильным восстановителем и выделяет водород из воды:



$$SiHCl_3 + 2H_2O = SiO_2 + 3HCl + H_2\uparrow$$

Тетрафторид SiF_4 при растворении в воде частично гидролизуется, а частично реагирует с выделяющимся фтороводородом:



$$2SiF_4 + (n + 2)H_2O = H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 2HF$$

Образующаяся при этом кремнефтористоводородная кислота $H_2[SiF_6]$ может быть выделена из растворов в виде малоустойчивых кристаллогидратов. Это сильная (за счет индукционного эффекта атомов фтора) двухосновная кислота. Ее соли — гексафторосиликаты — выдерживают нагревание примерно до 400 °С. Гексафторосиликаты однозарядных катионов малорастворимы в воде, а двух- и трехзарядных катионов обладают высокой растворимостью, их используют для фторирующей переработки некоторых минералов.

Таблица 5.7

Свойства тетрахлоридов элементов 14-й группы

Свойство	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
$t_{пл}$, °С	−23	−69	−50	−34	−15
$t_{кип}$, °С	76	57	83	114	105*
Плотность, г/см^3	1,59 (20 °С)	1,48 (20 °С)	1,844 (30 °С)	2,234 (20 °С)	3,18 (0 °С)
ΔH_f°, кДж/моль	−102,9	−685	−540	−529	

* Взрывается.

В кремнефтористоводородной кислоте и ее солях координационное число атомов кремния равно 6. Это сопровождается удлинением связей Si—F от 0,154 нм в SiF_4 до 0,169 нм в $[SiF_6]^{2-}$ и соответствует понижению кратности связи.

Для кремния, как и для углерода, известны более высокие гомологи галогенидов, причем, в противоположность химии углерода, катенация в соединениях кремния максимальная в галогенидах, а не в гидридах. Известны фторополисиланы до $Si_{14}F_{30}$, хлорополисиланы до Si_6Cl_{14} и бромополисиланы до Si_4Br_{10}.

Тетрагалогениды германия GeX_4 образуются при взаимодействии простых веществ или при действии водных растворов галогеноводородных кислот на GeO_2. Все они легко гидролизуются с выделением гидратированного диоксида. Среди этих соединений наиболее важен $GeCl_4$, используемый для синтеза германоорганических производных по реакции Гриньяра. Получены комплексные соединения типа $[GeF_6]^{2-}$ и $[GeCl_6]^{2-}$.

В отличие от молекулярных тетрафторидов углерода, кремния и германия тетрафторид олова SnF_4 состоит из полимерных цепей с октаэдрической координацией вокруг атомов олова. Его получают действием безводной HF на $SnCl_4$. Остальные галогениды олова SnX_4 состоят из тетраэдрических молекул. Хлорид олова(IV) представляет собой бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе. При попадании в воду $SnCl_4$ полностью гидролизуется до HCl и $SnO_2 \cdot xH_2O$, но из кислых растворов кристаллизуется в виде гидратов, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Для его получения к трем объемам воды приливают четыре объема $SnCl_4$. Жидкость разогревается, а затем кристаллизуется в твердую полупрозрачную массу, легко растворимую в воде. Атомы олова в этом соединении находятся в центре октаэдров $[SnCl_4(H_2O)_2]$, связанных в единый каркас водородными связями Cl···OH_2 и H_2O···HOH. Три молекулы воды являются внешнесферными: $[SnCl_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$* (рис. 5.30, *а*). Известны многочисленные устойчивые комплексы $[SnX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) с неорганическими и органическими катионами. Растворением $SnCl_4$ в концентрированной соляной кислоте получают растворы оловохлористоводородной кислоты $H_2[SnCl_6]$.

Из высших галогенидов свинца устойчив лишь тетрафторид. Он представляет собой желтые кристаллы ($t_{пл}$ = 600 °C). Тетрахлорид свинца — желтая маслянистая жидкость, при незначительном нагревании разлагающаяся на дихлорид и хлор. Тетрабромид $PbBr_4$ еще менее устойчив, а существование PbI_4 сомнительно. Устойчивость тетрагалогенидов может быть значительно повышена путем комплексообразования с галогенид-ионами. Если к прозрачному раствору, полученному пропусканием хлора через суспензию $PbCl_2$ в концентрированной соляной кислоте, добавить хлорид аммония, то образуются желтые кристаллы гексахлороплюмбата(IV) аммония:



$$PbCl_2 + Cl_2 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PbCl_6]\downarrow$$

При действии охлажденной до 0°C концентрированной серной кислоты они разлагаются, выделяя маслянистые капли тетрахлорида $PbCl_4$.

Дигалогениды элементов 14-й группы. Дигалогениды углерода и кремния неустойчивы. Образование дигалогенидов кремния, германия и олова возможно в результате высокотемпературного сопропорционирования тетрагалогенидов и

---

* *Barnes J. C., Sampson H.A., Weakley T.J.R.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 949.

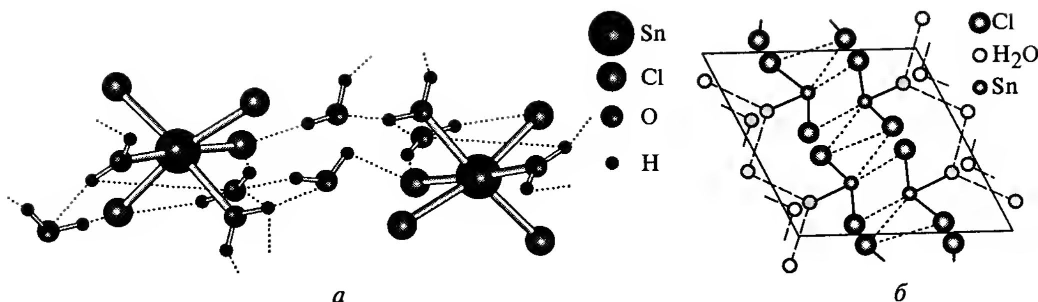
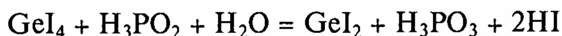


Рис. 5.30. Строение $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (*а*) и $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (*б*)

простых веществ. Дииодид германия, кроме того, может быть получен при восстановлении Ge(IV) в водном растворе иодоводорода фосфорноватистой кислотой:



$$GeI_4 + H_3PO_2 + H_2O = GeI_2 + H_3PO_3 + 2HI$$

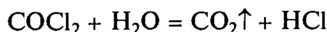
В газовой фазе дигалогениды могут находиться в молекулярной форме, а в конденсированном состоянии объединяются в циклы, цепи или слои.

Устойчивость дигалогенидов возрастает вниз по группе: $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$. Дигалогениды свинца оказываются устойчивее тетрагалогенидов.

Из галогенидов олова(II) наиболее важен дихлорид, кристаллизующийся из растворов в виде дигидрата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ («оловянная соль»). Он представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Структура «оловянной соли» образована треугольными пирамидами $[SnCl_2(H_2O)]$, связанными в двойные слои мостиковыми атомами хлора (рис. 5.30, *б*). Одна из молекул кристаллизационной воды непосредственно не связана с оловом, поэтому фор-

Фосген. Среди оксогалогенидов углерода COX_2 (X = F, Cl, Br) наибольшее значение имеет оксохлорид — фосген. Он представляет собой бесцветный газ ($t_{пл} = -128\,°C$, $t_{кип} = 8\,°C$) с запахом прелого сена, малорастворимый в воде (0,9 г в 100 г воды при 20 °C) и медленно с ней взаимодействующий.

Плоское строение молекулы $COCl_2$ делает атом углерода доступным для гидролиза:



$$COCl_2 + H_2O = CO_2\uparrow + HCl$$

скорость которого резко повышается в присутствии щелочи. Формально фосген можно рассматривать как хлорангидрид угольной кислоты. Подобно хлорангидридам он реагирует с аммиаком, образуя карбамид — мочевину:

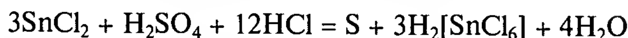


$$COCl_2 + 4NH_3 = (NH_2)_2CO + 2NH_4Cl$$

При высокой температуре фосген распадается на оксид углерода(II) и хлор. Фосген получают по обратной реакции — взаимодействием CO с хлором при 130 °C на активированном угле.

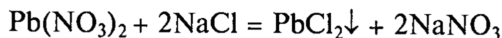
Несмотря на высокую токсичность (фосген был применен в Первой мировой войне в качестве боевого отравляющего вещества), фосген находит широкое применение в химической промышленности как исходное вещество для синтеза пластмасс (поликарбонатов), красителей, пестицидов, лекарств, в качестве хлорирующего агента.

мулу кристаллогидрата правильнее записывать $[SnCl_2(H_2O)] \cdot H_2O$. Галогениды олова(II) — сильные восстановители, например:



$$3SnCl_2 + H_2SO_4 + 12HCl = S + 3H_2[SnCl_6] + 4H_2O$$

Галогениды свинца легко осаждаются растворами галогеноводородных кислот или их солей:



$$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2\downarrow + 2NaNO_3$$

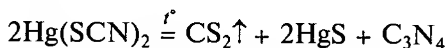
Их незначительная растворимость связана с усилением ионности связи и энергии кристаллической решетки в ряду $GeX_2—SnX_2—PbX_2$.

Растворимость галогенидов олова и свинца значительно повышается в присутствии галогенид-ионов благодаря образованию растворимых комплексных соединений $M^I[ЭГ_3]$ или $M^I_2[ЭГ_4]$ (Э = Sn, Pb).

5.8. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ

Углерод и азот способны образовывать прочные ковалентные связи, присутствующие в дициане $(CN)_2$, синильной кислоте HCN и ее солях цианидах, цианат- и изоцианат-ионах, а также нитриде углерода C_3N_4.

Нитрид углерода C_3N_4 образуется в виде желтой аморфной массы при термическом разложении роданида ртути:



$$2Hg(SCN)_2 \overset{t^\circ}{=} CS_2\uparrow + 2HgS + C_3N_4$$

Он химически инертен, а в кристаллическом виде по твердости превосходит алмаз.

Нитрид кремния Si_3N_4 — кристаллическое вещество белого цвета ($t_{пл} = 1930$ °C), построено из тетраэдров SiN_4 и характеризуется исключительной инертностью. До 1000 °C на него не действуют кислород и вода, кислоты и щелочи. Si_3N_4 медленно разлагается лишь расплавленными щелочами:



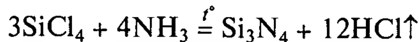
$$Si_3N_4 + 6NaOH + 3H_2O = 3Na_2SiO_3 + 4NH_3\uparrow$$

и горячей плавиковой кислотой:



$$Si_3N_4 + 16HF = 2(NH_4)_2[SiF_6] + SiF_4\uparrow$$

Нитрид кремния получают взаимодействием простых веществ выше 1300 °C или по реакции:



$$3SiCl_4 + 4NH_3 \overset{t^\circ}{=} Si_3N_4 + 12HCl\uparrow$$

Наряду с диоксидом кремния Si_3N_4 широко применяется в микроэлектронике в качестве диэлектрика, но особенно перспективен как жаростойкая легкая конструкционная керамика.

При замещении части кремния в нитриде кремния на алюминий получают новый керамический материал сиалон, перспективный для изготовления легкой инертной керамики.

Нитриды германия Ge_3N_4 и олова Sn_3N_4 получают нагреванием металлов или их диоксидов в NH_3 при 730 °C. Это светло-серые твердые вещества, устойчивые на воздухе и влажной атмосфере.

При взаимодействии растворов азида натрия (соли азотистоводородной кислоты HN_3) и нитрата свинца образуется белый осадок азида свинца $Pb(N_3)_2$. В сухом виде он взрывается от сотрясения и поэтому используется как детонирующее вещество.

5.9. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 14-Й ГРУППЫ С ХАЛЬКОГЕНАМИ

Из халькогенидов элементов 14-й группы наибольшее значение имеют сульфиды (табл. 5.8). Дисульфиды известны для всех элементов за исключением свинца, в то же время для углерода и кремния не получены моносульфиды. В ряду халькогенидов при повышении степени окисления металла наблюдается понижение устойчивости и усиление кислотных свойств.

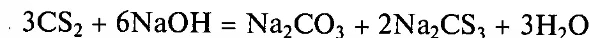
Среди сульфидов наиболее важен сероуглерод CS_2 — бесцветная летучая жидкость ($t_{кип}$ = 46 °С), малорастворимая в воде (0,26 г в 100 г воды при 0 °С), токсичная и очень огнеопасная. Молекула CS_2 подобно CO_2 имеет линейное строение.

Сероуглерод — эффективный растворитель неполярных веществ, в нем хорошо растворяются белый фосфор, сера, иод. Сероуглерод получают каталитической реакцией паров серы с природным газом при 630 °С:



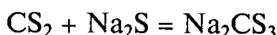
$$CH_4 + 4S \overset{t^\circ}{=} CS_2 + 2H_2S\uparrow$$

Подобно CO_2 сероуглерод реагирует с растворами щелочей, образуя карбонаты и тиокарбонаты:



$$3CS_2 + 6NaOH = Na_2CO_3 + 2Na_2CS_3 + 3H_2O$$

CS_2 взаимодействует с растворами сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов:



$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$$

Большое количество сероуглерода используется в производстве вискозы и при вулканизации каучука.

Дисульфид кремния SiS_2 образуется при нагревании кремния в присутствии сероводорода и разлагается водой с выделением $SiO_2 \cdot nH_2O$ и H_2S.

Таблица 5.8

Свойства сульфидов элементов 14-й группы

Свойство	CS_2	SiS_2	GeS	GeS_2	SnS	SnS_2	PbS
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Красно-коричневый	Бесцветный	Бурый	Золотисто-желтый	Черный
Плотность, г/см^3	1,26	2,02	4,01	2,94	5,08	4,51	7,59
$t_{пл}$, °С	–112	1100*	665	840**	881	>520**	1077
$t_{кип}$, °С	46	—	827	—	1276	—	1281
ΔH_f°, кДж/моль	88,7	–207,5	–70,09	–38,38	–110	–82,4	–100,4

* Возгоняется.

** Разлагается.

Псевдогалогены и псевдогалогениды. Некоторые группы атомов X, по ряду свойств напоминающие галогенид-ионы, называют *псевдогалогенидами*, а образуемые ими молекулы X_2 — *псевдогалогенами*. К псевдогалогенидам относят ионы: цианид CN^-, цианат OCN^-, тиоцианат SCN^-, а к псевдогалогенам — дициан $(CN)_2$ и неустойчивый дirodан $(SCN)_2$.

Дициан — бесцветный ядовитый газ ($t_{пл}$ = –28 °C, $t_{кип}$ = –21 °C), хорошо растворимый в воде (450 мл в 100 г воды при 20 °C). Он образуется при взаимодействии горячего раствора медного купороса с цианидом натрия:



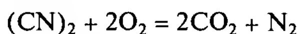
$$2CuSO_4 + 4NaCN \overset{t^\circ}{=} (CN)_2\uparrow + 2CuCN + 2Na_2SO_4$$

Это иллюстрирует псевдогалогенидную природу иона $(CN)^-$, который аналогично иодиду окисляется ионом Cu^{2+}. По щелочному гидролизу он также напоминает галогены:



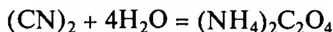
$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O$$

Дициан чрезвычайно огнеопасен и сгорает красивым розовым пламенем, выделяя большое количество теплоты:



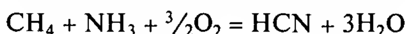
$$(CN)_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

Водный раствор дициана неустойчив и медленно разлагается:



$$(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$$

Синильная кислота HCN — исключительно ядовитая и огнеопасная, легколетучая жидкость ($t_{пл}$ = 260 °C, $t_{кип}$ = 26 °C) с высокой диэлектрической проницаемостью (ε = 160 при 25 °C), обусловленной образованием прочных водородных связей. Имеет характерный запах горького миндаля. При поджигании на воздухе сгорает сине-фиолетовым пламенем. Синильную кислоту получают из NaCN вытеснением кислотами, а также с помощью каталитического процесса при 800 °C:



$$CH_4 + NH_3 + {}^3/_2O_2 = HCN + 3H_2O$$

HCN смешивается во всех отношениях с водой, ведет себя как слабая кислота ($K_a = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$) и медленно гидролизуется, превращаясь в малотоксичные продукты:



$$HCN + 2H_2O = [NH_4]^+ + [HCOO]^-$$

Нейтрализацией водных растворов HCN с помощью Na_2CO_3, $NaHCO_3$ или NaHCOO синтезируют цианид натрия:



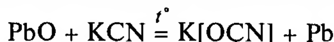
$$2HCN + Na_2CO_3 = 2NaCN + H_2O + CO_2\uparrow$$

Его производят в достаточно больших количествах и расходуют главным образом для выделения серебра и золота из бедных руд.

Цианиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде и являются очень токсичными соединениями. При действии на них хлора образуется хлорциан CNCl ($t_{пл}$ = = –6 °C, $t_{кип}$ = 13 °C) — один из самых ядовитых газов, вызывающий слезотечение.

Ион CN^- принадлежит к лигандам сильного поля, образуя множество комплексных цианидов. Он может быть как моно-, так и бидентатным лигандом.

В то время как мягкие окислители переводят ион цианида CN^- в дициан, оксиды малоактивных металлов и более сильные окислители ($KMnO_4$) превращают его в цианаты — соли циановой кислоты HOCN:



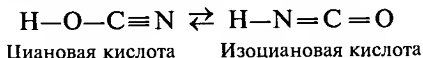
$$PbO + KCN \overset{t^\circ}{=} K[OCN] + Pb$$

Цианаты также образуются при сплавлении щелочных металлов или их карбонатов с мочевиной:



$$Na_2CO_3 + 2(NH_2)_2CO \overset{t^\circ}{=} 2NaOCN + CO_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

При нагревании мочевины может быть получена и циановая кислота в чистом виде. HOCN представляет собой бесцветную жидкость ($t_{пл} = -87\,°C$, $t_{кип} = 247\,°C$) с резким запахом, напоминающим запах уксусной кислоты. Она существует в виде равновесной смеси двух таутомерных форм — циановой и изоциановой кислот:

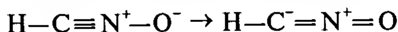


$$H{-}O{-}C{\equiv}N \rightleftarrows H{-}N{=}C{=}O$$

Циановая кислота Изоциановая кислота

При депротонировании ($K_a = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$) обе формы образуют ион OCN^-, который в зависимости от того, каким донорным атомом он связан с металлом, называют цианатом (связь M—OCN) либо изоцианатом (связь M—NCO). В водном растворе циановая кислота быстро разрушается с выделением NH_3, CO_2 и H_2O, а при нагревании превращается в циклический тример — циануровую кислоту $(HNCO)_3$. Качественной реакцией на цианаты является появление темно-синего окрашивания при взаимодействии с солями кобальта, обусловленного ионом $[Co(NCO)_4]^{2-}$.

Изомером циановой кислоты является фульминовая кислота HCNO, строение которой описывается двумя резонансными формами:



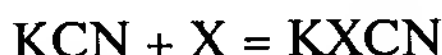
$$H{-}C{\equiv}N^+{-}O^- \rightarrow H{-}C^-{=}N^+{=}O$$

Она представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл} = 10\,°C$, $K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-6}$), крайне неустойчивые. В небольших количествах фульминовая кислота образуется при взаимодействии этилового спирта с азотной кислотой и может быть выделена в виде соли тяжелого металла. Фульминаты используют в качестве детонаторов, так как при ударе они разлагаются со взрывом:



$$2AgCNO = 2Ag + 2CO + N_2$$

Сплавлением твердых цианидов с серой или селеном получают тиоцианаты и селеноцианаты (X = S, Se):



$$KCN + X = KXCN$$

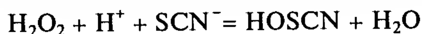
Роданистоводородную кислоту HSCN получают при пропускании раствора KSCN через слой катионной смолы в водородной форме. HSCN — сильная кислота ($K_a = 0{,}5$), поэтому тиоцианаты (роданиды) щелочных металлов в водных растворах практически не гидролизуются. При окислении роданид-иона пероксидом водорода в кислом растворе:



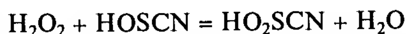
$$3H_2O_2 + SCN^- = HSO_4^- + HCN + 2H_2O$$

спектроскопически удалось зафиксировать крайне неустойчивый диродан $(SCN)_2$.

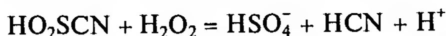
Механизм окисления включает несколько стадий*:



$$H_2O_2 + H^+ + SCN^- = HOSCN + H_2O$$



$$H_2O_2 + HOSCN = HO_2SCN + H_2O$$



$$HO_2SCN + H_2O_2 = HSO_4^- + HCN + H^+$$

При взаимодействии HOSCN и SCN^- образуется неустойчивый диродан:



$$HOSCN + H^+ + SCN^- \rightleftarrows (SCN)_2 + H_2O$$

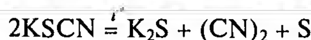
* *Figlar J. N., Stanbary D. M.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 5089.

Действие на твердые роданиды концентрированной серной кислоты приводит к образованию карбонилсульфида*:



$$KSCN + 2H_2SO_4 + H_2O = COS\uparrow + KHSO_4 + NH_4HSO_4$$

При нагревании твердые роданиды разлагаются, выделяя дициан:



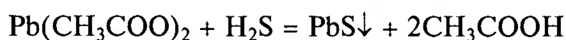
$$2KSCN \overset{t}{=} K_2S + (CN)_2 + S$$

Роданид аммония в расплаве частично изомеризуется в тиомочевину.

---

* *Beck M.T., Kauffman G.B.* // Polyhedron. 1985. V. 4. P. 775.

Сульфиды германия, олова и свинца получают взаимодействием простых веществ либо осаждением сероводородом из водных растворов:



$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$



$$H_2[SnCl_6] + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4HCl$$

Дисульфиды германия и олова обладают большей кислотностью, чем моносульфиды, поэтому они растворяются в избытке сульфидов щелочных металлов или аммония с образованием анионных сульфидных комплексов — сульфосолей, например:



$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

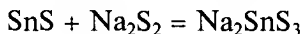
Легкость образования тиостаннат-ионов можно объяснить их большей устойчивостью по сравнению с дисульфидом $ЭS_2$. В настоящее время получено большое число тиостаннатов щелочных металлов различного состава. Во всех случаях олово имеет координационное число 4. В ортотиостаннатах Na_4SnS_4 (рис. 5.31, *а*) присутствуют отдельные тетратиостаннат-ионы, имеющие форму тетраэдра, в дистаннатах $Na_4Sn_2S_6$ (рис. 5.31, *б*) — диядерные анионы с двумя сульфидными мостиками, а в мета-солях Na_2SnS_3 (рис. 5.31, *в*) — бесконечные цепочки из тетраэдров. Известны также смешанные тиогидроксо- и тиооксостаннаты, например K_4SnS_3O.

Подкисление полученных растворов вновь приводит к выделению осадка дисульфида:



$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

Тиосоли образуются также при окислении моносульфидов германия и олова полисульфидами щелочных металлов и аммония:



$$SnS + Na_2S_2 = Na_2SnS_3$$

Сульфид свинца в реакцию с Na_2S_2 не вступает.

Селениды и теллуриды Si, Ge, Sn, Pb по строению и свойствам подобны соответствующим сульфидам. Они используются для изготовления термоэлектрических и фотоэлектронных преобразователей (инфракрасных детекторов и источников света — лазеров).

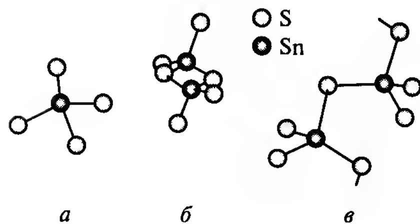
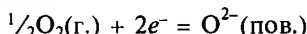
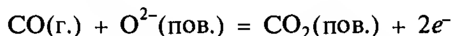


Рис. 5.31. Строение анионов в тиостаннатах:
а — Na_4SnS_4; *б* — $Na_4Sn_2S_6$; *в* — Na_2SnS_3

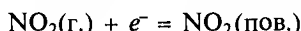
Химические полупроводниковые сенсоры. Полупроводниковые сенсоры (от лат. sensus — чувство, ощущение) — чувствительные элементы на основе SnO_2, In_2O_3, ZnO, TiO_2 и т.д., преобразующие энергию химического процесса в электрическую. Взаимодействие определяемого газа (O_2, CO, NO_2 и т.д.) с чувствительным материалом сенсора вызывает обратимое изменение его электропроводности, которое регистрируется электронным устройством. Процесс взаимодействия газа с материалом и соответствующее изменение концентрации электронов могут быть представлены в виде



$$^1/_2O_2(\text{г.}) + 2e^- = O^{2-}(\text{пов.})$$



$$CO(\text{г.}) + O^{2-}(\text{пов.}) = CO_2(\text{пов.}) + 2e^-$$



$$NO_2(\text{г.}) + e^- = NO_2(\text{пов.})$$

Полупроводниковые сенсоры характеризуются высокой чувствительностью, простотой конструкции, удобством в эксплуатации, невысокой стоимостью.

Широкое распространение получили также электрохимические, оптические, акустоволновые, биологические и другие типы сенсоров, основанные на различных способах преобразования сенсорного сигнала.

Типичная схема полупроводникового сенсора представлена на рис. 5.32. Сенсор представляет собой легкий дюралевый цилиндр *1*, с одной стороны закрытый газопроницаемой мембраной *2*. Внутри цилиндра находится корундовая подложка *3* с нанесенным на нее чувствительным слоем SnO_2 *4*. При адсорбции молекул газа в результате химических реакций изменяется электропроводность чувствительного слоя, которую регистрируют гальванометром. Десорбция газа происходит при нагревании платинового элемента *5* постоянным током. Сенсор сохраняет работоспособность в течение нескольких лет.

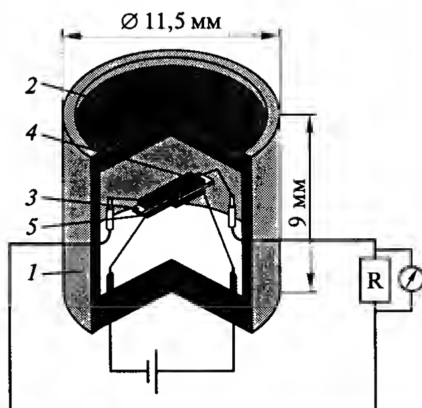


Рис. 5.32. Схема полупроводникового сенсора

Контрольные вопросы

1. Как изменяется энергия ионизации атомов при переходе от бора к углероду?

2. Для получения алмаза из графита требуются высокие температуры и давления, из-за чего очень трудно определить теплоту перехода графита в алмаз. Предложите простой способ нахождения теплоты этого перехода.

3. Почему диоксид углерода — газ, а диоксиды остальных элементов 14-й группы — твердые вещества?

4. Почему алмазоподобный кремний в отличие от алмаза непрозрачен и имеет сине-серый металлический блеск?

5. Почему электропроводность полупроводниковых Si и Ge и некоторых их соединений увеличивается с повышением температуры? Можно ли регулировать их электропроводность?

6. Известны фуллериты — соединения C_{60} с металлами (например, K_3C_{60}), в которых атомы металла находятся между шаровидными молекулами C_{60}. Возможно ли нахождение атомов металла внутри молекул C_{60}?

7. При замещении части кремния на алюминий в алюмосиликатном каркасе возникает избыточный отрицательный заряд. Каким образом достигается электронейтральность в природных и искусственных алюмосиликатах?

8. Предскажите геометрическую форму молекул и ионов $SnCl_4$, $COCl_2$, SiH_4, $SnCl_2$, $[Sn(OH)_3]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Pb(OH)_6]^{4-}$.

9. Предложите метод получения CO из $CaCO_3$.

10. Предложите методы синтеза силана SiH_4 из SiO_2.

11. Почему химическая активность свежеосажденного гидратированного $SnO_2 \cdot xH_2O$ (α-оловянной кислоты) значительно выше, чем состарившегося гидратированного $SnO_2 \cdot xH_2O$ (β-оловянной кислоты)?

12. В твердых германатах координационное число германия равно 4. Предскажите строение орто- (K_4GeO_4) и мета- (K_2GeO_3) форм.

13. Как доказать одновременное присутствие в оксиде Pb_3O_4 (сурик) ионов Pb^{2+} и Pb^{4+}? Предложите способ его получения из галенита PbS.

14. Почему при действии оснований на водные растворы солей Sn(II) и Pb(II) не образуются гидроксиды простого состава $M(OH)_2$?

15. Свинцовый глет PbO в воде нерастворим, но хорошо растворяется в водном растворе свинцового сахара (ацетата свинца(II)). Чем это можно объяснить?

16. Объясните различную устойчивость к гидролизу галогенидов CCl_4 и $SiCl_4$.

17. При техногенной катастрофе в 2002 г. в Дунай вылилось большое количество раствора цианидов. Почему это не вызвало экологической катастрофы?

18. Изобразите резонансные формы для цианат- и фульминат-иона. Объясните с их помощью, почему цианаты гораздо устойчивее фульминатов.

19. Используя в качестве исходных веществ CaC_2O_4 и $Pb(NO_3)_2$, получите основной карбонат свинца. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. Вычислите произведение растворимости CaC_2O_4, если растворимость этой соли в воде $6{,}12 \cdot 10^{-3}$ г/л.

20. Что представляет собой вещество Sn_3O_4? Предложите метод его синтеза. Что происходит с ним при нагревании в инертной атмосфере до 500 °C? Запишите уравнение реакции.

21. Постройте диаграмму аллотропных форм углерода: изобразите треугольник, в углах которого разместите атомы C в состоянии *sp*-, sp^2- и sp^3-гибридизации (карбин, графит, алмаз). Покажите на диаграмме области, которым отвечают фуллерены; аморфный углерод; графины — вещества, в которых фрагменты структуры графита связаны между собой ацетиленовыми мостиками; карбино-алмазы — вещества, состоящие из алмазоподобных слоев, связанных ацетиленовыми мостиками (см. прил. 24).

Глава 6
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам 15-й группы относятся азот $_7N$, фосфор $_{15}P$, мышьяк $_{33}As$, сурьма $_{51}Sb$, висмут $_{83}Bi$. По аналогии с галогенами и халькогенами для них предложено название *пниктогены*, восходящее к греческому корню πνικτ, — удушливый, плохо пахнущий. Это особенно относится к водородным соединениям элементов. Электронные конфигурации и некоторые характеристики пниктогенов представлены в табл. 6.1.

В основном состоянии атомы пниктогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^3 с тремя неспаренными *p*-электронами. В ряду N—P—As—Sb—Bi размеры атомов увеличиваются, а энергии ионизации уменьшаются (см. табл. 6.1), что приводит к усилению металлических свойств: азот и фосфор — типичные неметаллы, сурьма и мышьяк — металлоиды, висмут — металл. С ростом радиуса увеличиваются и координационные числа атомов. Для азота характерны координационные числа 1—4, для фосфора обычно реализуется тетраэдрическое окружение (КЧ 4), однако в соединениях с галогенами он может иметь более высокие КЧ — вплоть до 6. Мышьяк и сурьма проявляют КЧ 4, 6, а висмут — 7, 8, 9 (рис. 6.1).

Из-за малого радиуса и высокой электроотрицательности азот по свойствам отличается от остальных элементов группы. Отсутствие у азота энергетически доступного вакантного *d*-подуровня приводит к тому, что атом N может образовывать не более четырех ковалентных связей, в том числе одну связь по донорно-акцепторному механизму.

В ряду P—As—Sb—Bi (табл. 6.2) прочность одинарных σ-связей убывает в связи с ростом радиуса атома и уменьшением перекрывания атомных *p*-орбиталей. Меньшая прочность связи N—N по сравнению со связью P—P обусловлена малым размером атомов азота и возникающим вследствие этого сильным межэлектронным отталкиванием.

Прочность кратных связей уменьшается с ростом размера атомных орбиталей и, как следствие, с ослаблением их перекрывания по π-типу. Таким образом, наиболее прочными оказываются кратные связи азота (см. табл. 6.2). Из данных, представленных в табл. 6.2, также следует, что энергия двойной (σ + π) и тройной (σ + π + π) связи азота превышает удвоенную и утроенную энергию (кДж/моль) одинарной связи: $E(N{=}N) = 418 > 160 \cdot 2$, $E(N{\equiv}N) = 942 > 160 \cdot 3$. Иными словами, азот имеет тенденцию образовывать как двойные —N=N— и тройные

Таблица 6.1

Свойства элементов 15-й группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Заряд ядра Z	7	15	33	51	83
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^22p^3$	$[Ne]3s^23p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергия ионизации, кДж/моль:					
I_1	1402	1012	947	834	703
I_2	2856	1903	1798	1595	1610
I_3	4577	2910	2736	2443	2466
$I_1+I_2+I_3$	8835	5825	5481	4872	4779
I_4+I_5	16 920	11 220	10 880	9636	9776
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	–7	44	78	101	91
Электроотрицательность:					
по Полингу	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
по Оллреду—Рохову	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Ковалентный радиус, нм	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5
Ионный радиус*, нм:					
$Э^{3+}$	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
$Э^{5+}$	0,13	0,38	0,46	0,60	0,76

* Для координационного числа 6.

N≡N гомоядерные связи, так и связи с соседними по периоду элементами — углеродом и кислородом: $N{\equiv}O^+$, $C{\equiv}N^-$. Для фосфора и мышьяка, напротив, образование двух и трех одинарных σ-связей оказывается энергетически более выгодным, чем одной двойной (σ + π) и тройной (σ + π + π) связи, например $E(P{=}P) = 310 < 209 \cdot 2$ кДж/моль. Таким образом, для фосфора характерны одинарные связи в различных соединениях с линейной и циклической структурой. Именно этим объясняется отсутствие у фосфора соединений с кратными связями, характерных для азота, таких как N_2, NO, N_3^-, N_2^+. В то же время в различных модификациях фосфора и мышьяка на-

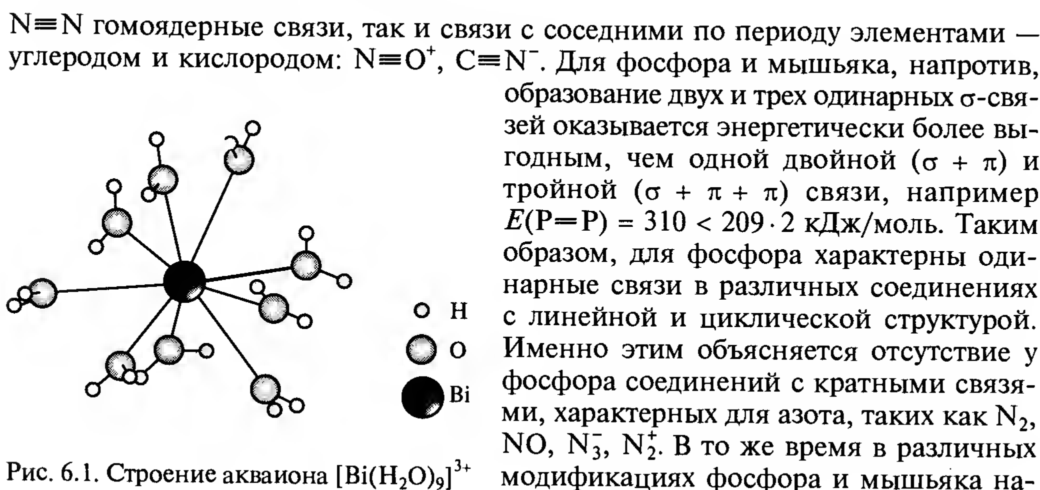


Рис. 6.1. Строение акваиона $[Bi(H_2O)_9]^{3+}$

Таблица 6.2

Энергии (кДж/моль) химических связей

Связь	N	P	As	Sb	Bi
Э—Э	160	209	146	121	104
Э=Э	418	310	—	—	—
Э≡Э	942	480	380	295	192

блюдается явление катенации, когда однотипные атомы объединяются в цепи, циклы, слои и кластеры*.

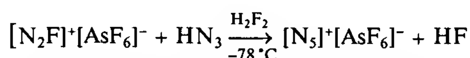
Для кислородных соединений фосфора и в меньшей степени для последующих элементов группы предполагается наличие *p*π—*d*π-перекрывания, повышающего кратность связи Э—О и увеличивающего ее энергию. Именно наличием *p*π—*d*π-перекрывания традиционно объясняли тот факт, что соединения фосфора практически не проявляют окислительных свойств в отличие от аналогичных соединений азота. Так, восстановить фосфаты в водных растворах практически не удается даже при использовании сильных восстановителей.

Современные расчеты показывают, что вклад *d*-орбиталей в указанных случаях не превышает 2—3 %. Высокую устойчивость фосфатов и их низкую окислительную способность сейчас объясняют оптимальной координацией фосфора четырьмя атомами кислорода. Тетраэдр PO_4 оказывается настолько прочным, что не разрушается даже при протонировании.

Элементы 15-й группы проявляют различные степени окисления. Для азота характерен весь спектр степеней окисления от –3 до +5. Для фосфора отрицательные степени окисления оказываются гораздо менее характерными, чем для азота. В то же время устойчивость соединений с высшей степенью окисления повышается, что связано с уменьшением электроотрицательности атома фосфора, а также с уменьшением энергии ионизации всех *ns*- и *np*-электронов и увеличением прочности пяти образующихся связей P—L, где L = O, Cl и т.д. (табл. 6.3). Мышьяк и сурьма проявляют преимущественно степень окисления +3 и +5, а висмут, как правило, +3.

Благодаря суммарному действию разных факторов (росту атомного радиуса, уменьшению степени *p*π—*p*π-перекрывания, возрастанию степени экранирования внешних *s*-электронов и др.) устойчивость и окислительная способность соединений фосфора и следующих за ним элементов группы меняется немонотонно. Высшая степень окисления оказывается наиболее устойчивой для фосфора и сурьмы. В то же время соединения мышьяка и особенно висмута в степени окисления +5 часто неустойчивы или вообще не существуют. Например, если PCl_5 возгоняется без разложения при 167 °C, а $SbCl_5$ выдерживает нагревание до 140 °C, то $AsCl_5$ устойчив лишь ниже –50 °C, а высший хлорид висмута вообще не получен. Подобное немонотонное изменение устойчивости

* Для азота наиболее длинная цепь состоит из пяти атомов. Это катион N_5^+, полученный по реакции



$$[N_2F]^+[AsF_6]^- + HN_3 \xrightarrow[-78\,^\circ C]{H_2F_2} [N_5]^+[AsF_6]^- + HF$$

При *t* > 22 °C соль взрывается с выделением большого количества энергии. См.: *Christe K.O., Wilson W.W., Sheehy J.A., Boatz J.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999. V. 38. P. 2004.

Таблица 6.3

Энергии (кДж/моль) ковалентных связей элементов Э 15-й группы (координационное число 3)

Э	Э	H	F	Cl	O
N	160	391	272	313	201
P	210	322	490	319	340
As	180	247	464	317	330
Sb	-121	—	440	312	—
Bi	—	—	393	280	—

и окислительных свойств соединений в высших степенях окисления наблюдается и в 16-й, 17-й группах, в отечественной литературе его часто называют *вторичной периодичностью.*

Классическим стало объяснение вторичной периодичности в рамках теории поляризации*. На современном уровне это явление можно интерпретировать, используя представления о размерах орбиталей, а также эффектах *d*- и *f*-сжатия. Известно, что орбитали определенной формы с наименьшим возможным для них значением главного квантового числа, например, 2*p*, 3*d*, 4*f*, не имеют узлов при $r > 0$, обладают аномально малым размером и, следовательно, высокой электронной плотностью. Например, 2*s*-орбиталь больше 2*p*-орбитали, тогда как 3*s*- и 3*p*-орбитали имеют приблизительно одинаковые размеры (прил. 20). Крайне малые размеры 2*p*-орбиталей и обусловливают сильное $p\pi$—$p\pi$-связывание, характерное для элементов второго периода (O_2, N_2, CO_2). Орбитали 3*d* являются очень компактными и плохо экранируют 4*s*-орбиталь от ядра. Это приводит к близости атомных радиусов алюминия и галлия, кремния и германия и близости их свойств (*d*-сжатие), а также к неустойчивости высших степеней окисления постпереходных элементов четвертого периода (мышьяка, селена, брома). Орбитали 4*d* резко возрастают в объеме, становятся более рыхлыми и диффузными. Они способны сильно экранировать *s*-орбиталь пятого уровня, поэтому сурьма, теллур и иод, расположенные в конце пятого периода, легко теряют все свои валентные электроны. Следуя логике, можно предположить, что для элементов конца шестого периода высшие степени окисления будут еще более легко достижимы, так как 5*d*-орбитали являются еще более рыхлыми, чем 4*d*. Здесь, однако, начинает действовать другой фактор, связанный с появлением в шестом периоде 4*f*-орбиталей, которые, будучи компактными, оказывают слабое экранирующее действие на 6*s*-орбиталь. Поэтому для висмута, полония и астата высшие степени окисления вновь оказываются неустойчивыми.

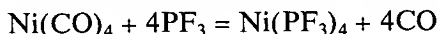
Соединения висмута(V) — висмутаты — являются сильными окислителями. Это обусловлено увеличением прочности связи $6s^2$-электронов с ядром (см. значения I_4 и I_5 в табл. 6.1), что можно объяснить экранирующим влиянием заполненных $5d^{10}$-, $4f^{14}$-оболочек либо релятивистским эффектом (см. разд. 5.1).

Элементы 15-й группы в степени окисления +3 сохраняют неподеленную электронную пару, которая обусловливает их стереохимию и донорные свой-

---

* См., например: *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1991. — Ч. 1. — С. 287—302.

ства. Например, трифторид фосфора способен замещать молекулы CO в карбониле никеля, образуя комплекс за счет $p\pi - d\pi$-взаимодействия между электронной парой молекулы трифторида фосфора и вакантной d-орбиталью никеля:



$$Ni(CO)_4 + 4PF_3 = Ni(PF_3)_4 + 4CO$$

В образование связи Ni—P вносит вклад и π-дативное взаимодействие — перенос электронной плотности с заполненных электронами d-орбиталей никеля на вакантные разрыхляющие π-орбитали PF_3.

6.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

В форме простого вещества в природе находится только азот (содержание в воздухе ~78 об. %). В виде аминокислот и нуклеиновых кислот азот входит в состав животных и растительных организмов. Из природных минералов промышленное значение имеют чилийская селитра $NaNO_3$ и калийная селитра KNO_3. Содержание азота в земной коре составляет $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Фосфор содержится в земной коре в виде фосфатов, на его долю приходится 0,04 % от общего числа атомов земной коры (0,1 мас. %). Наиболее распространенными минералами являются апатиты: гидроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ и фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, а также фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$. Мышьяк ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$ мас. %), сурьма ($2 \cdot 10^{-5}$ мас. %), висмут ($5 \cdot 10^{-6}$ мас. %) встречаются в природе в основном в

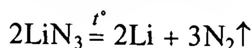
Применение пниктогенов и их соединений. Большое количество азота расходуется на синтез аммиака. Благодаря низкой химической активности азот используют для создания инертной атмосферы в химической и металлургической промышленности, а также в лабораториях. Среди соединений азота наибольшее применение находит аммиак. Его ежегодное мировое производство составляет более сотни миллионов тонн. Основное количество получаемого аммиака расходуется на синтез азотной кислоты, а также мочевины, сульфатов и фосфатов аммония, используемых как азотные удобрения. Всего на производство удобрений уходит примерно 80 % общего количества аммиака. Остальные 20 % идут на производство органических веществ — аминов, амидов, нитрилов, служащих основой для создания пластмасс и волокон, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ.

Белый фосфор, получаемый восстановлением фосфорита, частично превращают в красный, а частично переводят в фосфорный ангидрид и затем в фосфорную кислоту, идущую на производство пищевых фосфатов, кормовых добавок, замедлителей горения. Фосфорные удобрения получают из менее чистой, но более дешевой фосфорной кислоты, образующейся при переработке фосфорсодержащего сырья. Красный фосфор используется в спичечном производстве — он содержится в пасте, нанесенной на коробок (50 % P, 10 % Sb_2S_3, остальное — стеклянная крошка, клей). В состав спичечной головки входят окислители ($KClO_3$, PbO_2, Ca_2PbO_4), а также стеклянная крошка, сера, оксид марганца(IV) и оксид цинка.

Мышьяк, сурьма и висмут используются как добавки к свинцовым сплавам, увеличивающие их твердость и проводящие свойства. Так, сплав, идущий на производство свинцовых аккумуляторов, содержит 92 % свинца, 5 % сурьмы, 2,5 % олова и 0,5 % мышьяка. Низкоплавкие сплавы, содержащие Bi, Sb и As, применяются в качестве припоев в электронике.

виде сульфидов: аурипигмента As_2S_3, реальгара As_4S_4, сурьмяного блеска (антимонита) Sb_2S_3, висмутового блеска (висмутита) Bi_2S_3, мышьякового колчедана (арсенопирита) FeAsS, тетрадимита Bi_2Te_2S, а также кислородных соединений, например скородита $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.

Азот получают фракционированием сжиженного воздуха. В лабораторных условиях его можно получить термическим разложением азида лития:



$$2LiN_3 \overset{t^\circ}{=} 2Li + 3N_2\uparrow$$

Арсенид галлия. Элементы 13-й и 15-й групп образуют химические соединения типа $A^{III}B^{V}$ (A^{III} — элемент 13-й группы, B^{V} — элемент 15-й группы), многие из них обладают свойствами полупроводников. Наибольшее значение имеет арсенид галлия GaAs. Он представляет собой черные кристаллы с металлическим блеском ($t_{пл}$ = 1238 °C) и структурой сфалерита: атомы каждого из элементов находятся в тетраэдрическом окружении из атомов другого. Крупные кристаллы этого соединения образуются при медленном охлаждении расплава.

GaAs — важнейший полупроводниковый материал для изготовления оптоэлектронных приборов: лазеров, солнечных батарей, люминесцентных светодиодов, инфракрасных фотодиодов, сверхбыстродействующих интегральных схем и т. д.

Солнечные батареи превращают энергию Солнца в электрическую (рис. 6.2). Солнечная батарея составлена из многих тысяч фотоэлементов. Фотоэлемент представляет собой пластину, выполненную из полупроводникового материала — кремния, арсенида галлия либо арсенида галлия — алюминия, в которой созданы области с различным механизмом проводимости — дырочной (*p*-типа) и электронной (*n*-типа). Под воздействием света в полупроводнике возникают свободные носители тока: электроны (в *n*-слое) и дырки (в *p*-слое). В месте контакта двух слоев возникает *p*-*n*-переход, действующий как барьер, не позволяющий рекомбинировать электронам и дыркам. В полупроводнике *p*-типа накапливается положительный заряд, а в полупроводнике *n*-типа — отрицательный, и возникает электрический ток.

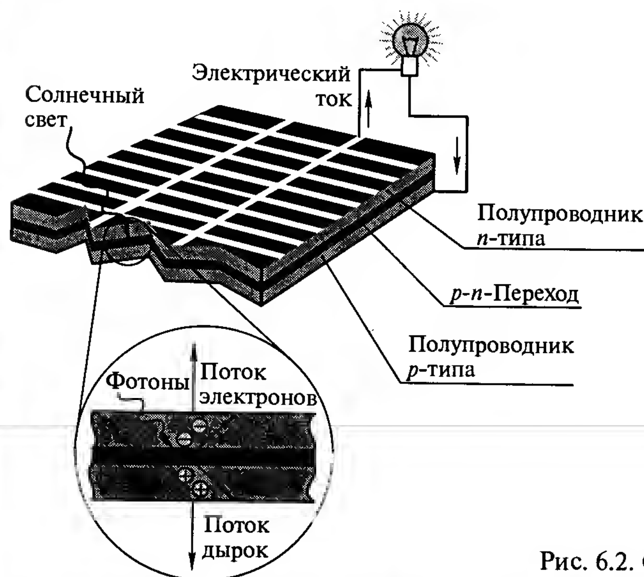
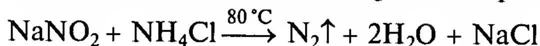


Рис. 6.2. Схема солнечной батареи

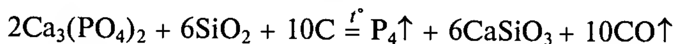
либо нагреванием смеси растворов нитрита натрия и хлорида аммония*:



$$NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{80\,°C} N_2\uparrow + 2H_2O + NaCl$$

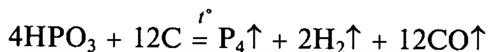
Образующийся азот может быть загрязнен примесями NO и HNO_3, для удаления которых газ пропускают через подкисленный раствор $K_2Cr_2O_7$.

Фосфор получают восстановлением фосфатов коксом. Добавление кремнезема в реакционную смесь смещает равновесие вправо благодаря образованию легкоплавкого силиката. Процесс проводят в электрических печах при 1500 °С. При этой температуре фосфор образует молекулы P≡P, аналогичные молекулам N_2, которые при охлаждении димеризуются:



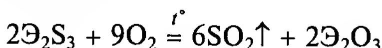
$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \overset{t°}{=} P_4\uparrow + 6CaSiO_3 + 10CO\uparrow$$

Пары фосфора отгоняют и конденсируют под водой в виде белого фосфора. Вместо фосфорита восстановлению можно подвергать и другие соединения, например метафосфорную кислоту:

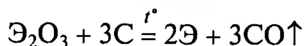


$$4HPO_3 + 12C \overset{t°}{=} P_4\uparrow + 2H_2\uparrow + 12CO\uparrow$$

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



$$2Э_2S_3 + 9O_2 \overset{t°}{=} 6SO_2\uparrow + 2Э_2O_3$$



$$Э_2O_3 + 3C \overset{t°}{=} 2Э + 3CO\uparrow$$

6.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях азот — бесцветный газ, состоящий из молекул N_2. Прочная внутримолекулярная связь, небольшой размер и неполярность молекулы N_2 являются причинами слабого межмолекулярного взаимодействия, поэтому азот имеет низкие температуры кипения и плавления (табл. 6.4).

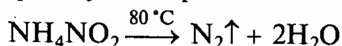
Молекула N_2 в основном состоянии имеет следующую электронную конфигурацию: $[\sigma(2s)]^2[\sigma^*(2s)]^2[\pi(2p_y)]^2[\pi(2p_x)]^2[\sigma(2p_z)]^2$. Схема молекулярных орбиталей молекулы N_2 приведена на рис. 6.3.

В гомоядерных молекулах элементов начала второго периода, включая азот, энергия АО $2p$ лишь незначительно превосходит энергию $2s$-орбитали (так, для азота $E(2s)$ = = 25,5 эВ, $E(2p)$ = 13,1 эВ). Это приводит к взаимодействию однотипных молекулярных орбиталей $\sigma(2s)$ и $\sigma(2p_z)$, $\sigma^*(2s)$ и $\sigma^*(2p_z)$, в результате которого $\sigma(2s)$ и $\sigma(2p_z)$ понижают свою энергию, а $\sigma^*(2s)$ и $\sigma^*(2p_z)$ повышают. Сильнее смещаются те орбитали, энергии которых близки, т.е. орбитали $\sigma^*(2s)$ и $\sigma(2p_z)$. Таким образом, в молекулах Li_2, B_2, C_2, N_2 молекулярные орбитали $\sigma(2p_z)$ по энергии оказываются расположенными выше молекулярных орбиталей $\pi(2p_y)$ и $\pi(2p_x)$.

В молекулах кислорода и фтора последовательность в расположении молекулярных орбиталей $\sigma(2p_z)$ и $\pi(2p_y)$, $\pi(2p_x)$ изменяется, так как большая разница в энергиях

---

* Твердый нитрит аммония при нагревании разлагается со взрывом:



$$NH_4NO_2 \xrightarrow{80\,°C} N_2\uparrow + 2H_2O$$

Таблица 6.4

Физические свойства простых веществ

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
$t_{пл}$, °C	–210	44 (белый) 600 (красный) 610 (черный орторомбический)	817 (серый) (38 атм)	631	271
$t_{кип}$, °C	–196	280 (белый)	615*	1634	1552
Энергия атомизации, кДж/моль	473**	315	287	259	207
Плотность, г/см³ (20 °C)	0,90 (твердый)	1,82 (белый) 2,16 (красный) 2,70 (черный орторомбический)	5,78	6,68	9,80

* Указана температура сублимации.

** Приведена половина энергии диссоциации молекулы азота N_2, так как в качестве стандартного состояния принят 1 моль одноатомного газа.

атомных орбиталей 2*s* и 2*p* (для кислорода $E(2s)$ = 32,4 эВ, $E(2p)$ = 15,9 эВ) существенно ослабляет их взаимодействие.

Метод молекулярных орбиталей показывает наличие в N_2 тройной связи и объясняет диамагнетизм молекулы азота.

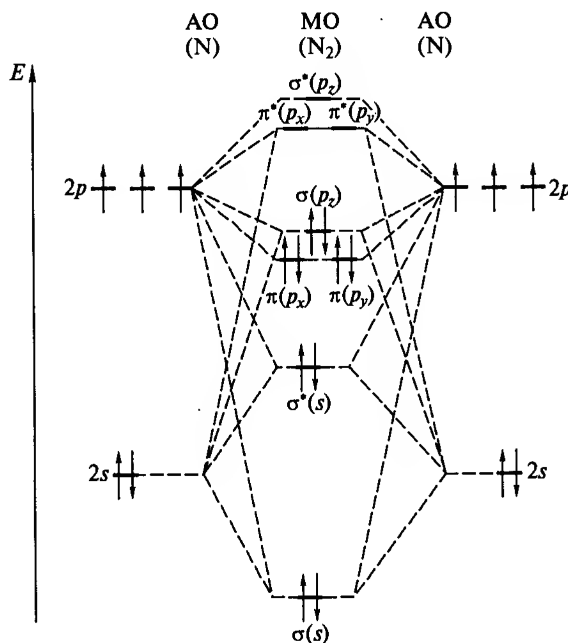


Рис. 6.3. Схема молекулярных орбиталей молекулы N_2

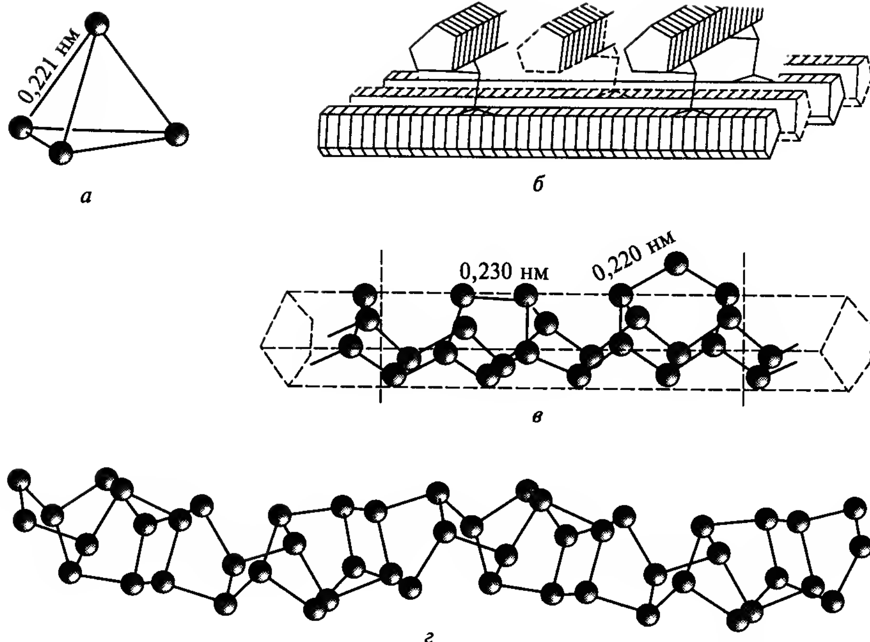


Рис. 6.4. Строение белого (*а*) и красного фосфора: расположение трубок (*б*) и строение одной из трубок (*в*); фрагмент структуры красного фосфора в фосфиде $(CuI)_3P_{12}$ (*г*)

Структура твердого азота построена из молекул N_2, связанных слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Остальные элементы 15-й группы образуют несколько аллотропных модификаций. Все они при комнатной температуре являются твердыми веществами.

По мере увеличения размера молекул и их взаимодействия при переходе от фосфора к мышьяку растут температуры плавления, кипения и плотность. Понижение температуры плавления в ряду As—Sb—Bi может быть обусловлено увеличением доли металлической связи. Висмут — один из самых легкоплавких металлов. С ростом радиуса связано и уменьшение энергии атомизации.

Известны три модификации фосфора: белый, красный и черный.

Белый (или желтый) фосфор представляет собой похожее на воск, мягкое кристаллическое вещество с неприятным чесночным запахом, практически не растворимое в воде, мало растворимое в бензоле и хлороформе, хорошо растворимое в сероуглероде. Белый фосфор сильно ядовит, а при хранении на воздухе легко воспламеняется. В лабораториях его держат под слоем воды.

Белый фосфор имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P_4 (рис. 6.4, *а*). Экспериментальные данные об углах Р—Р—Р, а также значение энергии связи, рассчитанное из фотоэлектронных спектров, свидетельствуют о том, что химические связи в молекуле P_4 образуются в основном за счет взаимодействия атомных орбиталей 3*s*. Атомные орбитали 3*p* образуют несвязывающие молекулярные орбитали, а некоторое их участие в образовании связей создает напряжение в тетраэдре P_4. Это объясняет высокую реакционную способность белого фосфора и склонность его при осве-

щении или при небольшом нагревании переходить в более стабильные полимерные модификации, содержащие цепи и циклы из атомов фосфора. В образовании химической связи в твердых P(красный)—As—Sb—Bi участвуют атомные орбитали *s* и *p**.

Красный фосфор, образующийся при нагревании белого до 320 °C без доступа воздуха, является рентгеноаморфным. При дальнейшем нагревании до 560 °C он переходит в кристаллическое состояние. Красный фосфор в отличие от белого нерастворим в сероуглероде, но растворяется в расплавленном висмуте и свинце. Впервые такие кристаллы были получены Гитторфом в 1865 г. при охлаждении раствора красного фосфора в расплавленном свинце. Долгое время полученное Гитторфом вещество рассматривали как отдельную кристаллическую модификацию — фиолетовый фосфор. Фосфор Гитторфа состоит из группировок P_8 и P_9, связанных посредством мостиков из двух атомов фосфора в трубки, сечение которых представляет собой пятиугольник (рис. 6.4, *б*, *в*). Трубки в свою очередь объединены в слои. Каждый атом P имеет координационное число 3, а углы между атомами фосфора равны примерно 100°. Современные исследования показали, что фосфиды, образующиеся при нагревании красного фосфора с некоторыми металлами (медью, серебром, барием), имеют структуру, близкую к фосфору Гитторфа (рис. 6.4, *г*). Это позволило предположить, что фиолетовый фосфор и есть крупнокристаллическая форма красного фосфора. В настоящее время такое мнение общепринято**.

Красный фосфор образуется при нагревании белого фосфора за счет разрыва одной связи P—P в каждом из тетраэдров P_4 и дальнейшего связывания оставшихся групп P_4 в цепи, кольца, трубки. Такая полимеризация приводит к

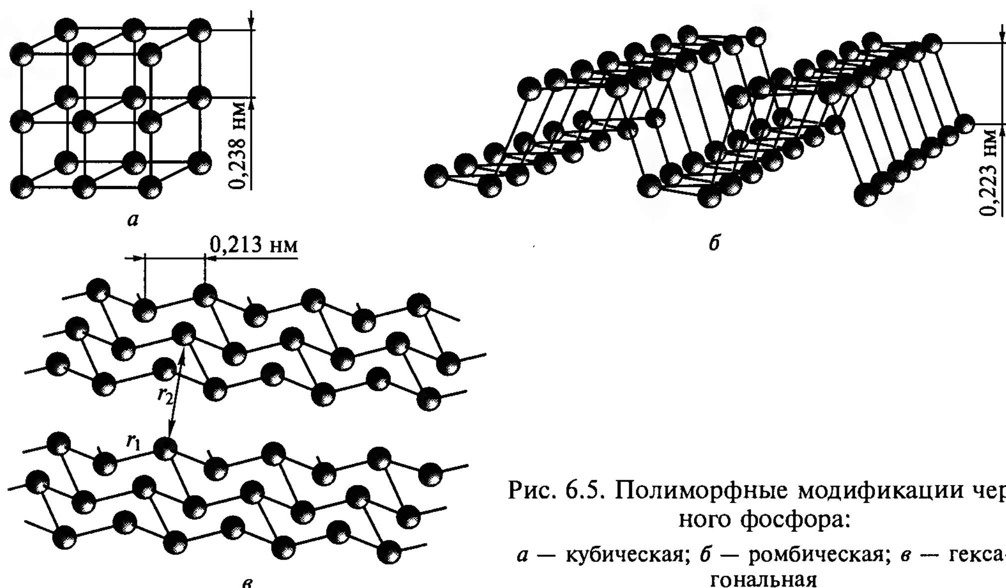


Рис. 6.5. Полиморфные модификации черного фосфора:

а — кубическая; *б* — ромбическая; *в* — гексагональная

* *Seo Dong-Kyun, Hoffman R.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 147. P. 26.
** *Hartl H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 2637.

упрочению связей —P—P—P—, увеличению плотности (см. табл. 6.4), повышению энергии атомизации и соответственно понижению давления насыщенного пара и реакционной способности. При нагревании до 200 °С и давлении 12 000 атм красный фосфор превращается в черный фосфор — термодинамически наиболее стабильную форму. Кристаллический черный фосфор в свою очередь также имеет несколько модификаций. Например, ромбическая модификация построена из гексагональных колец P_6, упакованных в слои (рис. 6.5). Кольца P_6 не являются плоскими, углы между атомами фосфора в них колеблются от 96,5° до 102°.

Мышьяк, сурьма и висмут, как и фосфор, существуют в нескольких модификациях. Желтый мышьяк As_4 по строению напоминает белый фосфор. Он метастабилен и при хранении самопроизвольно превращается в более устойчивую гексагональную форму, по строению похожую на черный фосфор (см. рис. 6.5, *в*). Она является наиболее устойчивой также для сурьмы и висмута. Структура гексагональных модификаций мышьяка, сурьмы и висмута состоит из шестичленных колец, образующих слои (см. рис. 6.5, *в*), и аналогична структуре гексагональной модификации черного фосфора.

Атом каждого слоя имеет трех ближайших соседей в данном слое на расстоянии r_1 и одного — в соседнем слое на расстоянии r_2. В ряду P(черный)—As—Sb—Bi значение r_1 увеличивается, а расстояние между слоями r_2 и отношение r_2/r_1 уменьшаются, т. е. происходит постепенное сближение межатомных расстояний r_1 и r_2.

Элемент	r_1, нм	r_2, нм	r_2/r_1	Ширина запрещенной зоны, эВ
As	0,251	0,315	1,25	1,20
Sb	0,287	0,337	1,17	0,12
Bi	0,310	0,347	1,12	0

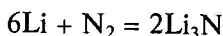
Это приводит к последовательному увеличению координационного числа, появлению металлического блеска, уменьшению хрупкости и возрастанию электропроводности в ряду P—As—Sb—Bi.

6.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства простых веществ приведены в табл. 6.5.

Молекулярный азот обладает крайне низкой реакционной способностью, что обусловлено наличием в молекуле N_2 прочной тройной связи, а также неполярностью молекулы. Действительно, энергия ионизации молекулы азота 1402 кДж/моль (см. табл. 6.1) близка к энергии ионизации аргона 1520 кДж/моль, иными словами, азот — плохой восстановитель.

Сродство молекулярного азота к электрону –3,6 эВ, поэтому при комнатной температуре N_2 реагирует лишь с некоторыми сильными восстановителями, например, литием. Процесс протекает через стадию одноэлектронного восстановления с образованием неустойчивого пернитрида $Li^+N_2^-$, который в ходе реакции превращается в нитрид:



$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

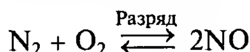
Таблица 6.5

Химические свойства простых веществ

Реагент	N_2	P, As, Sb, Bi
Кислород	$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{\text{Разряд}} 2NO$	$Э_2O_3$ (Э = As, Sb, Bi) $Э_2O_5$ (Э = P)
Сера	Не реагирует	$Э_2S_3$ (Э = As, Sb, Bi) P_4S_x (x = 3—7), P_4S_{10}
Галогены	Не реагирует	$ЭX_3$ (P, As, Sb, Bi) $ЭX_5$ (Э = P, Sb; X = F, Cl, Br)
Водород	$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[\text{Fe}]{400\,°C,\ 200\ атм} 2NH_3$	Не реагируют

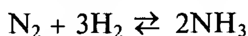
Для образования нитрида магния Mg_3N_2 из простых веществ требуется нагревание до 300 °С. Нитриды активных металлов представляют собой ионные соединения, гидролизующиеся водой с образованием аммиака.

В электрическом разряде в молекуле азота происходит переход электрона с орбитали $\sigma(2p_z)$ на $\pi^*(2p_z)$ (см. рис. 6.3). Такие возбужденные молекулы быстро возвращаются в обычное состояние, испуская желтое свечение. Иногда оно длится в течение нескольких минут после прекращения разряда. В возбужденном состоянии азот обладает высокой реакционной способностью. Действительно, в электрическом разряде он реагирует с кислородом:



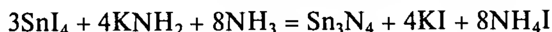
$$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{\text{Разряд}} 2NO$$

Реакция с водородом протекает при повышенных значениях температуры (400 °С) и давления (200 атм) в присутствии катализатора (Fe):



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

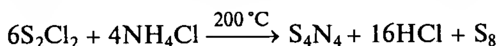
Интересно, что для получения нитридов других щелочных металлов, например калия и натрия, молекулу азота необходимо также предварительно возбудить. Это достигается путем одновременного введения азота и паров щелочного металла в вакуумированную камеру, нагретую до высокой температуры. Нитриды других металлов часто получают при взаимодействии простых веществ (Al) с аммиаком либо действием амидов на растворы безводных галогенидов в жидком аммиаке:



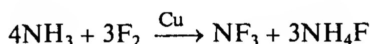
$$3SnI_4 + 4KNH_2 + 8NH_3 = Sn_3N_4 + 4KI + 8NH_4I$$

При осторожном разложении азидов удается получить пернитриды* — аналоги пероксидов, например, SrN_2, содержащий ион N_2^{2-}.

Азот не взаимодействует непосредственно с серой и галогенами, но соответствующие сульфиды и галогениды могут быть получены, например, по реакциям



$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \xrightarrow{200\,°C} S_4N_4 + 16HCl + S_8$$



$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{Cu} NF_3 + 3NH_4F$$

* *Auffermann G., Prots Yu., Kniep R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 547.

Фосфор и азот образуют нитрид P_3N_5.

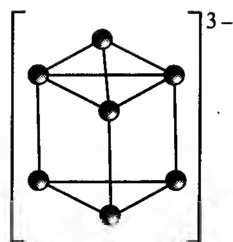


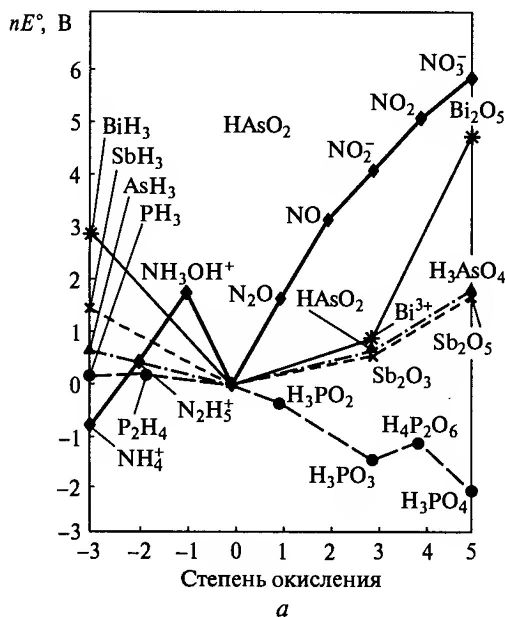
Рис. 6.6. Ион Цинтля $Э_7^{3-}$

Реакционная способность P, As, Sb, Bi оказывается более высокой, чем азота (см. табл. 6.5). Так, фосфор при сгорании на воздухе образует фосфорный ангидрид P_2O_5, а при недостатке кислорода — фосфористый ангидрид P_4O_6, мышьяк, сурьма и висмут — триоксиды $Э_2O_3$. Реакция с галогенами также протекает интенсивно. Так, при хлорировании фосфора и сурьмы образуются трихлориды, а при избытке хлора — и пентахлориды; мышьяк и висмут дают в этих условиях лишь $ЭCl_3$.

С металлами P, As, Sb, Bi взаимодействуют с образованием фосфидов, арсенидов, антимонидов и висмутидов соответственно. Их получают нагреванием смеси пниктогена с металлом в инертной атмосфере или в запаянной ампуле. Например, соединения Sr_3P_2, Na_3As содержат изолированные анионы $Э^{3-}$; $Sr_3(P_7)_2$, $Ba_3(As_7)_2$ представляют собой фазы Цинтля, содержащие кластерные ионы $Э_7^{3-}$ со структурой одношапочной тригональной призмы (рис. 6.6), арсенид LiAs содержит цепочки из атомов неметалла, фосфид MgP_4 — слои.

При взаимодействии фосфора с кальцием могут быть получены несколько фосфидов: Ca_3P_2 (строение: $[Ca^{2+}]_3[P^{3-}]_2$, Ca_4P_3 ($[Ca^{2+}]_8[P_2^{4-}][P^{3-}]_4$), Ca_5P_4 ($[Ca^{2+}]_5[P_2^{4-}][P^{3-}]_2$) и фосфид Ca_5P_8 ($[Ca^{2+}]_5[P_8^{10-}]$), содержащий ион P_8^{10-}, построенный наподобие молекулы этана. Все они гидролизуются водой. Фосфид Ca_3P_2 получают восстановлением фосфорита углем при 1200 °C и используют для синтеза фосфина.

Мышьяк, сурьма и висмут в обычных условиях с водой не взаимодействуют. Однако фосфор диспропорционирует (аналогия с хлором и серой) (см. диаграмму вольт-эквивалент — степень окисления (рис. 6.7): вольт-эквивалент P



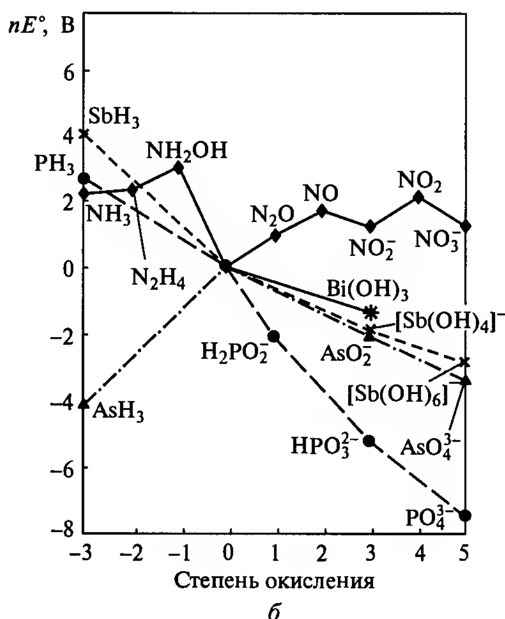
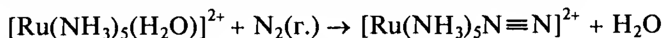


Рис. 6.7. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для элементов 15-й группы: *а* — кислая среда (pH 0); *б* — щелочная среда (pH 14)

Химическое связывание атмосферного азота. Вопреки своему названию (в переводе с греческого азот — «не поддерживающий жизни»), азот необходим для существования живой клетки. Содержание азота в белковых молекулах достигает 17 мас. %. Превращение атмосферного азота в растворимые соединения: аммиак и его производные — осуществляется микроорганизмами, живущими в корневых клубеньках бобовых растений (клевер, горох, бобы и т.д.) и содержащими фермент нитрогеназу. Ежегодно на поверхности Земли в аммиак связывается около 150 млн т азота. Для сравнения: 120 млн т NH_3 производится в промышленности по методу Боша—Габера при высоких температурах и давлении в присутствии железосодержащего катализатора.

До 1964 г. никто не верил в возможность создания систем фиксации азота, работающих в более мягких условиях. Однако в 1965 г. при пропускании азота через водный раствор аммиаката рутения(II) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ были получены комплексы, содержащие координированную молекулу азота:



$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2(г.) \rightarrow [Ru(NH_3)_5N{\equiv}N]^{2+} + H_2O$$



$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [(H_3N)_5Ru{-}N{\equiv}N]^{2+} \rightarrow [(H_3N)_5Ru{-}N{\equiv}N{-}Ru(NH_3)_5]^{4+}$$

Сделавшие это открытие Аллен и Зенофф* с трудом смогли опубликовать свои результаты в научном журнале, так как рецензенты считали, что такие реакции невозможны. Устойчивые комплексы с концевой $M{\leftarrow}N{\equiv}N$ или мостиковой $M{\leftarrow}N{\equiv}N{\rightarrow}M$ молекулой азота получены в настоящее время со многими переходными металлами (Ti, Mn, Fe, Ni, Nb, Mo, W, Ru, Os и др.). В комплексах с концевой молекулой азота длина связи $N{\equiv}N$ 0,112—0,118 нм лишь незначительно отличается от соответствующей длины в свободном азоте (0,110 нм). В комплексных соединениях такого типа в отличие от карбонилов (N_2 изоэлектронен CO) большую роль играет σ-связывание, реализуемое за счет перекрывания заполненных молекулярных орбиталей $\sigma(2p_x)$ молекулы азота и вакантных *d*-орбиталей металла.

Оказалось также, что азот, связанный в комплекс, можно восстановить до NH_3 и N_2H_4, используя сильные восстановители, такие как $LiAlH_4$, V(II) или Ti(III) в присутствии Mo(III) как катализатора**.

Изучение механизмов активации и восстановления азота в растворах комплексов переходных металлов очень важно для понимания механизма действия муль-

лежит выше линии, соединяющей вольт-эквиваленты PH_3 и H_3PO_2 (H_3PO_3, H_3PO_4):



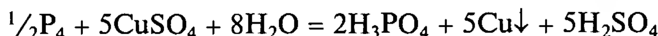
$$P_4 + 6H_2O = PH_3\uparrow + 3H_3PO_2$$

В кислой и нейтральной средах равновесие сильно смещено влево, и реакция практически не протекает. Равновесие смещается вправо под действием щелочей:



$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \xrightarrow{\text{Кипячение}} PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$

а также катионов серебра(I) и меди(II). В последнем случае выделяется мелкодисперсная медь*:



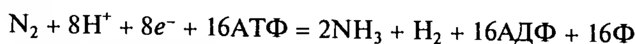
$$\tfrac{1}{2}P_4 + 5CuSO_4 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5Cu\downarrow + 5H_2SO_4$$

* Образуются также фосфиды меди(I) Cu_3P, CuP_2.

тифермента нитрогеназы. Он состоит из двух отдельных ферментов: собственно нитрогеназы, представляющей собой сложный белок с молекулярной массой порядка 200 000, в состав которого входят молибден и железо, и редуктазы нитрогеназы — железо-серного белка с молекулярной массой порядка 30 000. Молекула редуктазы состоит из двух идентичных белковых частей, между которыми расположен активный центр Fe_4S_4 (рис. 6.8). Активностью обладает лишь комплекс обоих компонентов. Для своего функционирования нитрогеназа нуждается в непрерывном притоке как энергии в форме аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), так и электронов. Это обеспечивается благодаря дыханию и брожению, происходящим в микроорганизмах, или в результате фотосинтеза. АТФ специфически связывается с железосодержащим белком, и образовавшийся комплекс переносит электроны от ферредоксина (железосодержащего белка — донора электронов) к Mo—Fe-белку. Восстановленный Mo—Fe-белок связывает N_2 и восстанавливает его до NH_3. Суммарно процесс описывается уравнением



Рис. 6.8. Строение редуктазы нитрогеназы



$$N_2 + 8H^+ + 8e^- + 16АТФ = 2NH_3 + H_2 + 16АДФ + 16Ф$$

где АДФ — аденозиндифосфорная кислота; Ф — фосфат.

Интересно, что азотфиксирующий комплекс бактерий способен связывать не только N_2, но и другие соединения с тройной связью: HN_3, NO, HCN, C_2H_2. Например, он способен превратить ацетилен в этилен.

Большое практическое значение имело бы создание более эффективных катализаторов для промышленного синтеза NH_3 из N_2, подобных по механизму действия нитрогеназе.

---

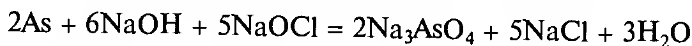
* *Allen A. D., Senoff C. V.* // Chem. Commun. 1965. P. 621.
** *Темкин О. Н.* // Соросовский общеобразовательный журн. 1997. № 10. С. 98.

что используется для нейтрализации остатков белого фосфора. Для этой же цели применяют раствор перманганата калия:



$$^3/_4P_4 + 5KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + 2K_2HPO_4 + KH_2PO_4$$

Мышьяк аналогично фосфору реагирует с концентрированными растворами и расплавами щелочей (табл. 6.6). Наиболее легко реакция протекает в присутствии окислителя — пероксида водорода или гипохлорита:



$$2As + 6NaOH + 5NaOCl = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

Сурьма и висмут в этих условиях с щелочами не реагируют, что позволяет отличить мышьяк от сурьмы.

Стандартные потенциалы $HAsO_2/As$, Sb^{+3}/Sb и BiO^+/Bi положительные, т.е. мышьяк, сурьма и висмут растворяются лишь в кислотах-окислителях (см. табл. 6.6).

Таблица 6.6

Взаимодействие простых веществ с кислотами и щелочами

Э	Кислота-неокислитель	Кислота-окислитель	Щелочь
N_2	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
P	Не реагирует	$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 +$ $+ 5NO_2\uparrow + H_2O$	P(белый) + $3KOH + 3H_2O =$ $= PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$
As	Не реагирует	$As + 5HNO_3$(конц.) = $= H_3AsO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$	$2As + 6NaOH$(расплав) = $= 2Na_3AsO_3 + 3H_2\uparrow$
Sb	$2Sb + 12HCl$(конц.) = $= 2H_3[SbCl_6] + 3H_2\uparrow$	$2Sb + 10HNO_3$(конц.) = $= Sb_2O_5 \cdot H_2O + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$	Не реагирует
Bi	Не реагирует	$Bi + HNO_3$(конц.) $\not\rightarrow$ $\not\rightarrow$ Не реагирует (пассивация) $Bi + 4HNO_3$(разб.) = $= Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$	Не реагирует

6.5. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

Все элементы 15-й группы образуют соединения с водородом состава $ЭH_3$, но устойчивость их различна. Стибин SbH_3 и особенно висмутин BiH_3 оказываются крайне нестабильными.

В следовых количествах висмутин ($t_{кип} = 17$ °C) был получен Амбергером в 1961 г. при разложении метилвисмутина CH_3BiH_2, образующегося при восстановлении метилвисмутхлорида CH_3BiCl_2 литийалюмогидридом. Недавние исследования* подтвердили факт его существования.

Азот, кроме аммиака, образует и другие соединения с водородом, из которых прежде всего отметим гидразин (диамид) N_2H_4 (степень окисления азота –2) и гидроксиламин NH_2OH (степень окисления азота –1).

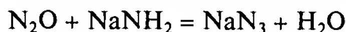
6.5.1. Строение и физические свойства $ЭH_3$

Гидриды элементов 15-й группы $ЭH_3$ при комнатной температуре представляют собой бесцветные газы с характерным резким запахом. Молекулы $ЭH_3$ имеют форму тригональной пирамиды. Схема молекулярных орбиталей NH_3 приведена на рис. 6.9.

Связывающая $1a_1$, несвязывающая $2a_1$ и разрыхляющая $3a_1$ молекулярные орбитали образуются при взаимодействии атомных орбиталей $2s$, $2p_z$ азота и групповой орбитали a_1 водорода. Понятие о групповых орбиталях вводится для построения молекулярных орбиталей сложных молекул. В случае молекулы NH_3 групповые орбитали a_1 и две вырожденные орбитали e образуются из атомных орбиталей $1s$ атомов водорода. Взаимодействие АО $2p_x$, $2p_y$ азота и групповых орбиталей e водорода приводит к образованию дважды вырожденных связывающих $1e$ и разрыхляющих $2e$ молекулярных орбиталей. При размещении восьми электронов (5 — от атома азота и 3 — от трех атомов водоро-

* *Jerzembeck W., Burger H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 2552.

Азидоводород HN_3 и азиды. Азидоводород HN_3 — бесцветная легколетучая взрывчатая жидкость ($t_{пл}$ = –80 °С, $t_{кип}$ = 36 °С), сильно ядовитая, растворимая в воде. Водные растворы азидоводорода (азотистоводородная кислота) имеют слабокислую реакцию ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Более устойчивы ее соли — азиды, их получают взаимодействием оксида N_2O или нитрата с амидом щелочного металла:



$$N_2O + NaNH_2 = NaN_3 + H_2O$$



$$NaNO_3 + 3NaNH_2 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3$$

Удобным методом получения азида калия является взаимодействие бутилнитрита с гидразингидратом в спиртовом растворе гидроксида калия:

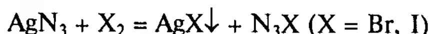


$$C_4H_9ONO + N_2H_4 \cdot H_2O + KOH = KN_3 + C_4H_9OH + 3H_2O$$

Молекула HN_3 нелинейная, а связи N—N несимметричные, в то время как азид-ион линеен и симметричен, имеет длину связи N—N 0,116 нм.

Азид натрия используется в подушках безопасности и для получения особо чистого азота, азиды свинца $Pb(N_3)_2$ и серебра AgN_3 — в качестве детонаторов. Взрывчатыми являются также нитрид Ag_3N и имид Ag_2NH, образующиеся при испарении аммиачного раствора оксида серебра («гремучее серебро»).

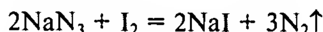
При добавлении уксусной кислоты к смеси растворов азида и гипохлорита натрия выделяется азид хлора N_3Cl — бесцветный неустойчивый газ. Азиды других галогенов получают на холоде взаимодействием азида серебра с эфирным раствором брома или иода:



$$AgN_3 + X_2 = AgX\downarrow + N_3X \ (X = Br, I)$$

Азид брома представляет собой красно-оранжевую жидкость, азид иода — светло-желтые кристаллы. Оба соединения неустойчивы, в присутствии воды гидролизуются.

При повышенной температуре галогены окисляют азид-ион до азота:



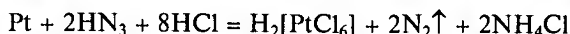
$$2NaN_3 + I_2 = 2NaI + 3N_2\uparrow$$

Это используется в качественном анализе при определении азидов.

Растворы азидоводорода являются сильными окислителями. Они взаимодействуют со многими металлами, а в смеси с соляной кислотой растворяют даже платину:



$$Mg + 3HN_3 = Mg(N_3)_2 + N_2\uparrow + NH_3\uparrow$$



$$Pt + 2HN_3 + 8HCl = H_2[PtCl_6] + 2N_2\uparrow + 2NH_4Cl$$

да) на наиболее низких по энергии МО получаем три связывающие ($1a_1$ и две $1e$) и одну несвязывающую ($2a_1$) электронные пары. Большой суммарный вклад в образование указанных заполненных МО вносят АО азота. Это означает, что электронная плотность в молекуле NH_3 смещена к атому азота и связь N—H оказывается полярной: на атоме азота сосредоточен отрицательный, а на атомах водорода — положительный заряд. Важно отметить, что электронная пара на молекулярной орбитали $2a_1$ практически не участвует в образовании связей N—H и обусловливает донорные (или основные — по определению Льюиса) свойства.

Свойства $ЭH_3$ приведены в табл. 6.7.

В ряду NH_3—PH_3—AsH_3—SbH_3—BiH_3 с ростом радиуса атома Э увеличивается длина связи Э—H. Одновременно уменьшается перекрывание атомных

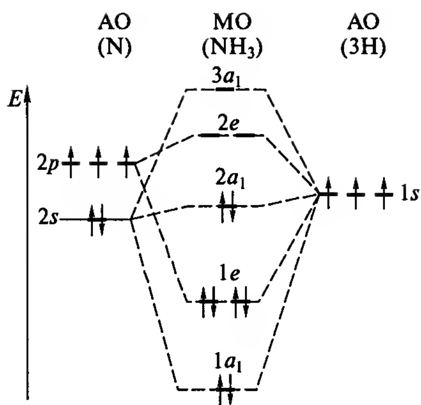


Рис. 6.9. Схема молекулярных орбиталей молекулы NH_3

орбиталей, что приводит к понижению прочности связи Э—Н и устойчивости молекул $ЭH_3$. Действительно, реакция $2Э + 3H_2 = 2ЭH_3$ является экзотермической лишь для NH_3. Но даже аммиак неустойчив к нагреванию, его термическая диссоциация становится заметной уже при 400 °С, а полностью завершается при 2000 °С. BiH_3 существует при 25 °С лишь в течение нескольких минут.

Поскольку в аммиаке связи Э—Н образованы ортогональными (взаимно перпендикулярными) $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбиталями атома азота и 1*s*-орбиталями атомов водорода, то, казалось бы, угол НЭН должен быть близким к 90°. Размер реального угла (107,3°) свидетельствует о существенном участии атомной орбитали 2*s* азота в формировании молекулярных орбиталей, что видно из рис. 6.9. При переходе от азота к фосфору разница в энергиях *s*- и *p*-орбиталей резко возрастает, и уже 3*s*-орбиталь фактически не участвует в формировании молекулярных орбиталей молекулы фосфина, а угол НЭН приближается к 90° (рис. 6.10).

Активное участие *s*-электронов азота в формировании молекулярных орбиталей молекулы NH_3 в рамках метода валентных связей рассматривают как sp^3-гибридизацию атома азота. Из-за отталкивания неподеленной пары и связывающих электронных пар угол в аммиаке несколько меньше, чем в правильном тетраэдре. Свободная электронная пара в аммиаке, таким образом, занимает sp^3-гибридную орбиталь, т.е. оказывается пространственно более доступной, чем свободная пара в гидридах других элементов 15-й группы, которая в этом случае занимает *s*-орбиталь. Этим часто объясняют факт гораздо большей основности аммиака по сравнению с фосфином и другими гидридами, а также аномально высокую растворимость его в воде.

Высокую полярность связи N—Н в рамках метода молекулярных орбиталей можно объяснить большим вкладом атомных орбиталей азота в молекулярные орбитали NH_3, а также высокой электроотрицательностью атома азота. Дипольные моменты связывающих и несвязывающей электронных пар в молекуле аммиака имеют сходную ориентацию, что приводит к большому суммарному дипольному моменту молекулы и ее высокой полярности. В ряду NH_3—PH_3—AsH_3—SbH_3

Таблица 6.7

Свойства $ЭH_3$

Соединение	Длина связи Э—Н, нм	Угол НЭН, град	Дипольный момент, D	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	ΔH_f°, кДж/моль	Энергия связи Э—Н, кДж/моль
NH_3	0,102	107,3	1,48	−78	−33	−46,2	380
PH_3	0,144	93,3	0,55	−134	−88	5,4	323
AsH_3	0,152	92,1	0,17	−116	−62	66,4	281
SbH_3	0,171	91,6	0,04	−88	−17	145,0	250

локализация ns^2 электронов на атоме Э увеличивается, а дипольный момент уменьшается (см. табл. 6.7).

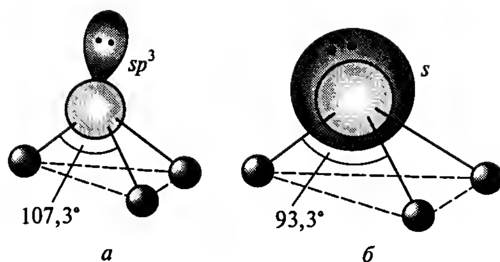


Рис. 6.10. Строение молекулы аммиака (*а*) и фосфина (*б*)

Уменьшение донорных свойств несвязывающей электронной пары приводит к тому, что способность к образованию иона $ЭH_4^+$ для фосфина значительно ослаблена, а для арсина практически не наблюдается.

Температуры плавления и кипения в ряду NH_3—PH_3—AsH_3—SbH_3 изменяются немонотонно. Высокие температуры фазовых переходов NH_3 (см. табл. 6.7) обусловлены наличием сильных водородных связей, отсутствующих в случае остальных гидридов. Рост температур плавления и кипения при переходе от PH_3 к SbH_3 связан с усилением межмолекулярного взаимодействия.

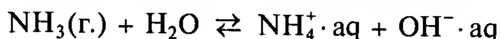
6.5.2. Химические свойства $ЭH_3$

Для водородных соединений $ЭH_3$ наиболее характерны реакции взаимодействия с водой (протолитические реакции), реакции окисления и замещения атома водорода.

Взаимодействие аммиака с водой. Кислотно-основные свойства. Аммиак в отличие от гидридов других пниктогенов прекрасно растворим в воде: при 0 °C один объем воды растворяет 1200 объемов NH_3, что эквивалентно растворению 1 л NH_3 в 1 мл воды. Интересно, что плотность растворов понижается с увеличением концентрации аммиака от 0,992 г/см³ для 1 %-го раствора до 0,89 г/см³ для 30 %-го раствора. Аммиак легко испаряется, поэтому даже разбавленные растворы имеют явный запах «нашатырного спирта», а при хранении в открытых склянках выветриваются. Высокая растворимость аммиака объясняется образованием прочных водородных связей и гидратов $NH_3 \cdot nH_2O$ различного состава, в результате чего процесс растворения является экзотермическим: на 1 моль NH_3 выделяется 37 кДж теплоты.

Раньше формулу аммиака, растворенного в воде, было принято записывать в виде гидроксида аммония NH_4OH. Такого соединения не существует ни в твердой фазе, ни в водном растворе, однако сходный с ним по составу гидрат $NH_3 \cdot H_2O$ при низких температурах известен. Действительно, из диаграммы состояния системы H_2O—NH_3 (рис. 6.11) следует, что ниже −79 °C твердые гидраты аммиака являются химическими соединениями определенного состава: $NH_3 \cdot H_2O$, $2NH_3 \cdot H_2O$. Они построены из цепей H_2O, связанных молекулами NH_3 в трехмерный каркас. При повышении температуры каркас разрушается, и соединение распадается на аммиак и воду.

Водный раствор аммиака проявляет свойства слабого основания:



$$NH_3(г.) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ \cdot aq + OH^- \cdot aq$$

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot aq]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

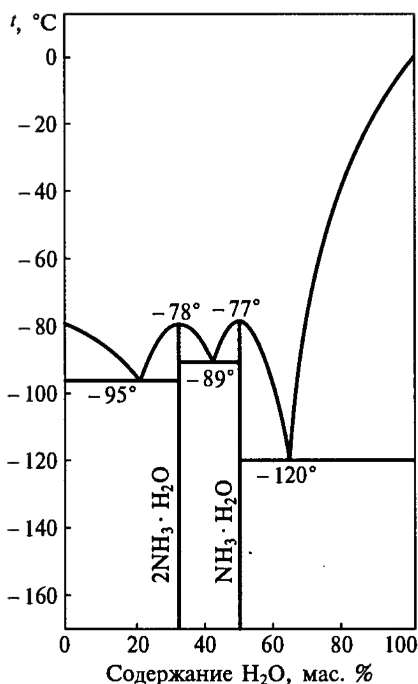


Рис. 6.11. Диаграмма состояния системы $H_2O—NH_3$

Таким образом, 1 М раствор NH_3 содержит лишь $4{,}25 \cdot 10^{-3}$ моль/л ионов NH_4^+ и OH^-.

Наличие свободной sp^3-гибридной электронной пары в аммиаке обусловливает его высокие донорные свойства — способность реагировать с кислотами:

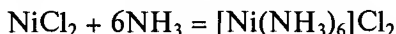


$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

а также образовывать комплексные соединения — аммиакаты:



$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3$$



$$NiCl_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$

Взаимодействие аммиака с хлоридом сульфурила приводит к образованию сульфамида и хлорида аммония:



$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

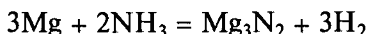
Щелочные металлы в присутствии платины легко восстанавливают ионы аммония, образовавшиеся при автодиссоциации аммиака, до водорода, смещая таким образом равновесие вправо. При испарении раствора образуется белый осадок амида:



$$NH_3 + Na = NaNH_2 + {}^1\!/_2H_2\uparrow$$

Аналогичная реакция протекает и в газовой фазе.

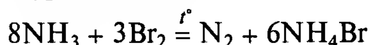
Другие металлы при взаимодействии с газообразным аммиаком превращаются в нитриды:



$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$$

Фтор мгновенно окисляет аммиак до трифторида. В присутствии других галогенов происходит замещение атомов водорода в аммиаке. Так, продукты реакции хлора с водным раствором аммиака зависят от кислотности среды. При pH 3, создаваемом насыщенным раствором хлорида аммония, образуется неустойчивый трихлорид азота NCl_3 — желтая взрывчатая маслообразная жидкость с очень неприятным запахом; в слабокислой среде образуется дихлорамин $NHCl_2$, а при pH > 8 — хлорамин NH_2Cl. Хлорамин представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, дихлорамин известен лишь в растворе. Разбавленные растворы этих соединений используются для обеззараживания воды. В сильнощелочной среде хлорамин распадается на аммиак и гипохлорит.

На холоде бром взаимодействует с аммиаком подобно хлору*. Однако по причине более низкой устойчивости бромаминов уже при комнатной температуре реакция протекает по уравнению



$$8NH_3 + 3Br_2 \overset{t^\circ}{=} N_2 + 6NH_4Br$$

---

* *Howard W. F., Nelson W. H.* // Inorg. Chem. 1982. P. 2253.

При взаимодействии водного раствора аммиака с иодом образуется черный взрывчатый осадок состава $(NI_3 \cdot NH_3)_n$ (иодистый азот), построенный из тетраэдров NI_4, соединенных общими вершинами в цепи, которые в свою очередь связаны между собой молекулами NH_3 (рис. 6.12).

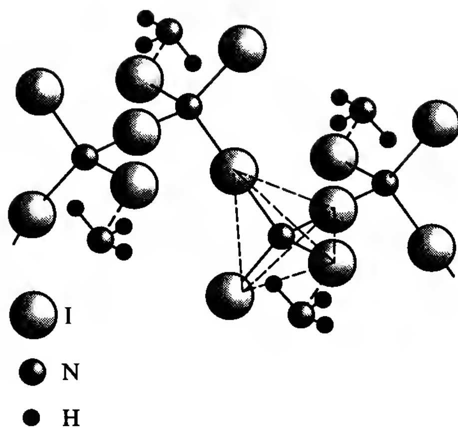
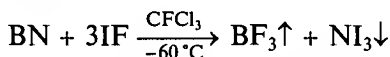
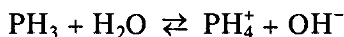


Рис. 6.12. Строение иодистого азота

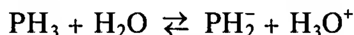
Трииодид азота NI_3 удалось получить по реакции


$$BN + 3IF \xrightarrow[-60\,^\circ C]{CFCl_3} BF_3\uparrow + NI_3\downarrow$$

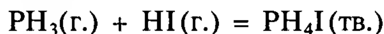
При переходе от аммиака к фосфину растворимость в воде и основные свойства резко уменьшаются. Фосфин, арсин и стибин малорастворимы в воде (при 17 °С в 100 мл воды растворяется 26 мл фосфина), лучше — в органических растворителях (в 100 мл бензола при 22 °С — 726 мл фосфина). В водных растворах они практически не проявляют основных свойств (рН 7). Константа основности фосфина $K_в = 4 \cdot 10^{-28}$:


$$PH_3 + H_2O \rightleftarrows PH_4^+ + OH^-$$

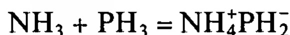
лишь на один порядок превосходит константу кислотности $K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-29}$:


$$PH_3 + H_2O \rightleftarrows PH_2^- + H_3O^+$$

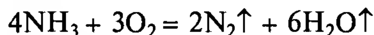
Фосфин — гораздо более слабый донор по сравнению с аммиаком, а образуемые им соли, например иодид фосфония:


$$PH_3(г.) + HI(г.) = PH_4I(тв.)$$

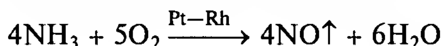
крайне неустойчивы. В то же время фосфин является кислотой: активные металлы замещают в нем один водород, образуя фосфиниды MPH_2. Кислотность фосфина во много раз превосходит кислотность аммиака, что иллюстрирует реакция взаимодействия двух гидридов:


$$NH_3 + PH_3 = NH_4^+PH_2^-$$

Восстановительные свойства. Атом пниктогена в $ЭH_3$ находится в низшей степени окисления, поэтому гидриды проявляют восстановительные свойства. На воздухе аммиак не горит, однако в атмосфере кислорода сгорает с образованием азота и водяных паров:


$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

На платиновом или платино-родиевом катализаторе NH_3 окисляется до оксида азота(II), реакция протекает даже при комнатной температуре:

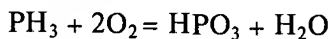

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 4NO\uparrow + 6H_2O$$

В качестве побочного продукта образуется нитрат аммония:


$$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$$

но эта реакция более медленная, поэтому чтобы свести ее к минимуму, в промышленных установках процесс ведут в потоке.

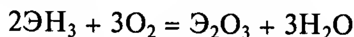
Фосфин образует с воздухом взрывчатые смеси, а при поджигании сгорает, превращаясь в метафосфорную кислоту:



$$PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O$$

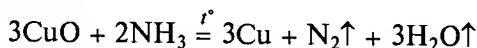
Часто газ загорается самопроизвольно, что свидетельствует о присутствии в нем примеси дифосфина P_2H_4.

Арсин и стибин при сгорании дают триоксиды:



$$2ЭH_3 + 3O_2 = Э_2O_3 + 3H_2O$$

При повышенной температуре аммиак способен восстанавливать некоторые оксиды до металлов:



$$3CuO + 2NH_3 \overset{t^\circ}{=} 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Реакция с надпероксидом калия протекает при комнатной температуре:



$$2NH_3 + 2KO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O + 2KOH$$

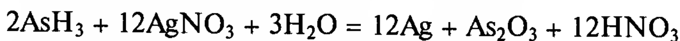
а с перманганатом калия — только при нагревании:



$$2KMnO_4 + 2NH_3 = 2MnO_2 + N_2 + 2KOH + 2H_2O$$

На холоде может быть получен перманганат аммония NH_4MnO_4.

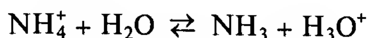
Фосфин, арсин и стибин являются более сильными восстановителями, чем аммиак. Они восстанавливают соли тяжелых металлов:



$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = 12Ag + As_2O_3 + 12HNO_3$$

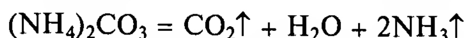
Соли аммония устойчивее солей фосфония. Они известны практически для всех кислот. Сульфид аммония, широко используемый в анализе, существует лишь в растворах, которые готовят, насыщая концентрированный раствор аммиака сероводородом.

Ион аммония в водных растворах гидролизуется ($K_{гидр} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$ при 25 °C):



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

поэтому растворы солей сильных кислот имеют кислую реакцию (pH 1 М раствора NH_4Cl равен 4,7). Все соли аммония, подобно солям калия и рубидия, имеющих близкие ионные радиусы, хорошо растворимы в воде. Однако в отличие от солей щелочных металлов все аммонийные соли термически неустойчивы, а при действии щелочей выделяют аммиак. Соли кислот-неокислителей при нагревании диссоциируют на аммиак и кислоту, либо, если кислота также неустойчива — на ее ангидрид, аммиак и воду. Так, карбонат аммония при хранении в неплотно закрытой банке постепенно улетучивается:



$$(NH_4)_2CO_3 = CO_2\uparrow + H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Соли кислот-окислителей претерпевают внутримолекулярное окисление—восстановление либо диспропорционируют. Данные о термической устойчивости некоторых солей приведены в табл. 6.8.

Устойчивость солей фосфония возрастает с увеличением радиуса аниона и уменьшением его окислительной способности. Наиболее устойчив иодид PH_4I.

Таблица 6.8

Продукты термической диссоциации солей аммония

Соль	Температура разложения, °C	Продукты реакции
NH_4NO_3	240	$N_2O + H_2O$
NH_4NO_2	70	$N_2 + H_2O$
NH_4MnO_4	110	$N_2 + MnO_2 + H_2O$
$(NH_4)_2SO_4$	235	$NH_4HSO_4 + NH_3$
NH_4HSO_4*	200	$N_2 + SO_2 + H_2O + NH_3$
$(NH_4)_2HPO_4$	155	$NH_4H_2PO_4 + NH_3$
$NH_4H_2PO_4$	250	$NH_3 + HPO_3 + H_2O$
$(NH_4)_2CO_3$	58	$NH_3 + CO_2 + H_2O$
NH_4HCO_3	60	$NH_3 + CO_2 + H_2O$
NH_4N_3	160	$N_2 + NH_3 + H_2$
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	170	$Cr_2O_3 + N_2 + H_2O$
$(NH_4)_2CrO_4$	180	$Cr_2O_3 + N_2 + NH_3 + H_2O$
NH_4ClO_3	102	$Cl_2 + O_2 + N_2 + H_2O$
NH_4Cl	340	$NH_3 + HCl$

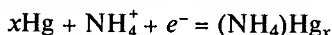
* Разложение протекает через стадию образования пиросульфата $(NH_4)_2S_2O_7$.

Существует ли металлический аммоний? Если соли аммония напоминают соли щелочных металлов, то возникает вопрос — нельзя ли восстановить ион аммония до радикала NH_4 подобно тому, как восстанавливают соли щелочных металлов. Такие попытки неоднократно предпринимались. В 1950-е гг. Бернал и Массел высказали предположение, основанное на расчетах, согласно которому при температуре, близкой к абсолютному нулю, и давлении порядка 100 тыс. атм аммиак должен реагировать с водородом, образуя металлический аммоний NH_4. Однако экспериментальных подтверждений этому пока не получено. Считается, что интермедиат такого состава образуется в реакции замещения водорода на дейтерий:



$$D + NH_3 \rightarrow [NH_3D] \rightarrow NH_2D + H$$

Частицы NH_4 удается стабилизировать в амальгаме. Если концентрированный раствор хлорида аммония подвергнуть электролизу с ртутным катодом или обработать амальгамой натрия, то образуется вязкая паста, содержащая радикалы NH_4:



$$x\text{Hg} + NH_4^+ + e^- = (NH_4)\text{Hg}_x$$

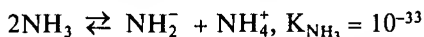
При хранении паста быстро разлагается:



$$2(NH_4)\text{Hg}_x = 2NH_3 + H_2 + 2x\text{Hg}$$

В форме амальгамы могут быть получены и четвертичные аммонийные радикалы NR_4 (R = метил, *трет*-бутил и др).

Необычные свойства жидкого аммиака. Жидкий NH_3 — бесцветная подвижная жидкость, внешне похожая на воду. Высокая теплота испарения позволяет работать с жидким аммиаком практически при температуре его кипения (–33 °С). В силу меньшей полярности NH_3 (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{H_2O} = 81$, $\varepsilon_{NH_3} = 17$) более низкой оказывается константа автопротолиза:

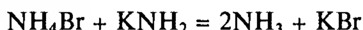


$$2NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + NH_4^+, \quad K_{NH_3} = 10^{-33}$$

Для сравнения: $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$, $K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

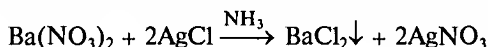
Растворимости многих солей в воде и жидком аммиаке сильно различаются (табл. 6.9).

Взаимодействие бромида аммония с амидом калия в среде NH_3 является аналогом реакции нейтрализации:



$$NH_4Br + KNH_2 = 2NH_3 + KBr$$

Многие реакции протекают в среде жидкого аммиака иначе, чем в воде. Например, в жидком NH_3 можно легко провести обменную реакцию

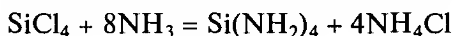


$$Ba(NO_3)_2 + 2AgCl \xrightarrow{NH_3} BaCl_2\downarrow + 2AgNO_3$$

которая в водном растворе протекает в противоположном направлении.

Молекула NH_3 — сильный акцептор протонов, поэтому даже слабые кислоты, например уксусная, диссоциируют в нем нацело.

В жидком аммиаке многие ковалентные галогениды разлагаются:



$$SiCl_4 + 8NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$$

Эти реакции (аммонолиз) во многом аналогичны гидролизу. Аммонолизу подвержены и некоторые органические соединения, например сложные эфиры.

Таблица 6.9

Растворимость (г на 100 г растворителя) некоторых солей при 20 °С в жидких NH_3 и H_2O

Растворитель	AgI	$Ba(NO_3)_2$	KI	NaCl	$BaCl_2$	$ZnCl_2$
H_2O	0	9	144	36	36	367
NH_3	207	97	182	3	0	0

Бромид и хлорид удается получить лишь при низких температурах, фторид вообще не существует.

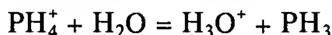
Иодид фосфония образуется в виде блестящих кубических кристаллов при взаимодействии фосфина с иодоводородом. Удобным методом его получения является частичный гидролиз смеси белого фосфора с дииодидом фосфора P_2I_4:



$$10P_2I_4 + 13P_4 + 128H_2O = 40PH_4I + 32H_3PO_4$$

Реакция является экзотермической. Под действием выделяющейся теплоты иодид фосфония возгоняется. Несмотря на ионное строение, это вещество имеет высокое давление пара (1 атм при 63 °С) и низкую температуру плавления.

В воде ион фосфония неустойчив и мгновенно гидролизуется:



$$PH_4^+ + H_2O = H_3O^+ + PH_3$$

6.5.3. Получение $ЭH_3$

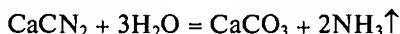
Взаимодействием простых веществ получают только NH_3, поскольку для гидридов остальных элементов $\Delta G_f^\circ > 0$. За разработку метода синтеза аммиака из водорода и азота Ф. Габеру в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия. В реакции



$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3, \ \Delta H^\circ = -46 \text{ кДж/моль}$$

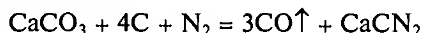
равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье смещается вправо при повышении давления и понижении температуры (рис. 6.13). Несмотря на то что реакция экзотермичная, для увеличения скорости реакции процесс проводят при температуре 400—500 °C. Давление в колонне синтеза (от 10 до 300 атм) определяется типом установки. В 1931 г. за разработку и применение в химии методов высокого давления К. Бош и Ф. Бергиус были удостоены Нобелевской премии. Для ускорения достижения равновесия применяют катализатор — губчатое железо с добавками оксидов калия, кальция, магния, алюминия и кремния, которые улучшают его механические свойства и увеличивают срок действия.

Метод Габера—Боша пришел на смену двум другим более энергоемким методам связывания молекулярного азота в аммиак: цианамидному и нитридному. Согласно первому методу аммиак получали гидролизом цианамида кальция $CaCN_2$ — кальциевого производного цианамида NH_2CN, т. е. амида циановой кислоты HOCN:



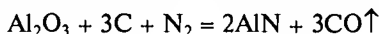
$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3\uparrow$$

$CaCN_2$ образуется при спекании карбида кальция или известняка с коксом в атмосфере азота при температуре порядка 1000 °C:

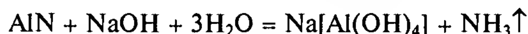


$$CaCO_3 + 4C + N_2 = 3CO\uparrow + CaCN_2$$

Нитридный способ основан на гидролизе нитрида алюминия, получаемого спеканием корунда с коксом в присутствии азота:

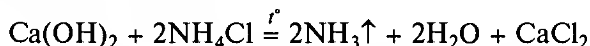


$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO\uparrow$$



$$AlN + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + NH_3\uparrow$$

В лаборатории аммиак получают нагреванием смеси твердых хлорида аммония и гашеной извести $Ca(OH)_2$:



$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \overset{t^\circ}{=} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$$

Равномерный ток газообразного NH_3 можно создать, прибавляя по каплям концентрированный раствор аммиака к твердой щелочи.

Аммиак образуется также при гидролизе нитридов металлов:



$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3\uparrow + 3Mg(OH)_2\downarrow$$

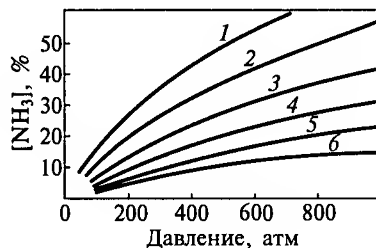


Рис. 6.13. Зависимость концентрации аммиака в равновесной смеси от давления при температуре t = 450 (*1*), 500 (*2*), 550 (*3*), 600 (*4*), 650 (*5*), 700 (*6*) °C

Фосфин, как правило, получают при взаимодействии белого фосфора со щелочью (при этом в небольшом количестве образуется и дифосфин P_2H_4, который можно отделить от PH_3 конденсацией при низких (ниже 0 °C) температурах):



$$3H_2O + 4P(\text{белый}) + 3NaOH \overset{t^\circ}{=} PH_3\uparrow + 3NaH_2PO_2$$

Удобными способами синтеза PH_3 считаются также гидролиз фосфидов металлов:



$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + 3Ca(OH)_2$$

восстановление PCl_3 литийалюмогидридом:



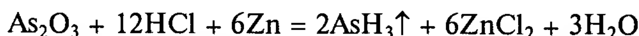
$$4PCl_3 + 3LiAlH_4 \overset{t^\circ}{=} 4PH_3\uparrow + 3LiCl + 3AlCl_3$$

а для получения очень чистого вещества — щелочной гидролиз PH_4I:



$$PH_4I + KOH = PH_3\uparrow + KI + H_2O$$

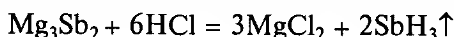
Арсин, а также стибин образуются при восстановлении различных соединений мышьяка и сурьмы (солей, оксидов и т.д.) цинком в солянокислой среде:



$$As_2O_3 + 12HCl + 6Zn = 2AsH_3\uparrow + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Если выделяющийся газ пропустить через нагретую трубку, на ее стенках образуется металлическое «зеркало». Оба гидрида термически неустойчивы и легко разлагаются на простые вещества. Эта реакция, открытая Маршем, долгое время использовалась для обнаружения мышьяка в судебно-медицинских и санитарных анализах.

Другим методом получения гидридов мышьяка и сурьмы является взаимодействие антимонидов и арсенидов с соляной кислотой:



$$Mg_3Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3\uparrow$$

6.5.4. Гидразин N_2H_4, гидроксиламин NH_2OH

Гидразин $H_2N—NH_2$. Это бесцветная сильногигроскопичная жидкость ($t_{пл}$ = 2 °C, $t_{кип}$ = 113,5 °C) с запахом, отдаленно напоминающим запах аммиака. Это соединение формально можно рассматривать как продукт замещения одного из атомов водорода NH_3 на аминогруппу NH_2, поэтому N_2H_4 иногда называют диамидом.

Строение молекулы N_2H_4 сходно со строением молекулы пероксида водорода (рис. 6.14). Группы NH_2 могут вращаться вокруг одинарной связи N—N. Явление, при котором молекула одного и того же соединения может принимать различные геометрические формы, обусловленные вращением отдельных фрагментов вокруг одинарных связей N—N, называется ***конформацией*** (от лат. conformatio — вид, форма), соединения же, отличающиеся только конформацией, называются ***поворотными изомерами*** или ***конформерами***. В зависимости от угла θ поворота одной группы NH_2 относительно другой можно наблюдать различные поворотные изомеры: заслоненную, или *цис*-форму, (рис. 6.14, *а*) (θ = 0); заторможенную, или *транс*-форму, (рис. 6.14, *б*) (θ = 180°); полузаслоненную (рис. 6.14, *в*) (θ = 120°) и гош-форму (рис. 6.14, *г*) (θ = 60°).

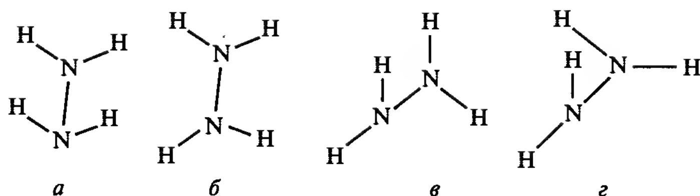
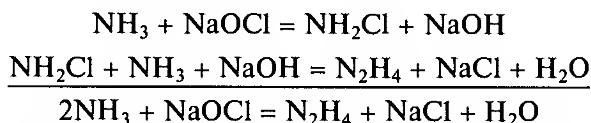


Рис. 6.14. *Цис-* (*а*), *транс-* (*б*), полузаслоненная- (*в*), *гош-* (*г*) формы (конформеры) гидразина

Для синтеза гидразина используют несколько методов. По методу Рашига его получают окислением аммиака гипохлоритом натрия. Процесс протекает через стадию образования хлорамина:

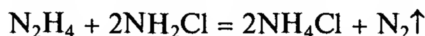


$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$

$$\underline{NH_2Cl + NH_3 + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O}$$

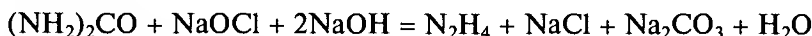
$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Ионы некоторых тяжелых металлов, например Cu^{2+}, даже при концентрации около 10^{-5} моль/л катализируют разложение гидразина по реакции



$$N_2H_4 + 2NH_2Cl = 2NH_4Cl + N_2\uparrow$$

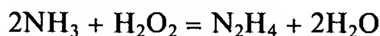
Для их связывания в реакционную смесь добавляют желатин. Часто аммиак заменяют мочевиной:



$$(NH_2)_2CO + NaOCl + 2NaOH = N_2H_4 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

В промышленных масштабах выход гидразина составляет около 70 %.

Перспективным является метод Байера, позволяющий увеличить выход продукта до 90 %. Он отличается от метода Рашига тем, что вводят ацетон, который связывает гидразин в органическое производное (гидразон), тем самым выводя его из реакции. Использование ацетона или метилэтилкетона позволяет заменить гипохлорит на пероксид водорода:



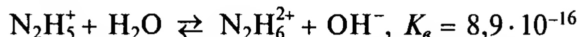
$$2NH_3 + H_2O_2 = N_2H_4 + 2H_2O$$

В результате всех этих процессов гидразин образуется в виде устойчивого моногидрата (гидразингидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$, $t_{пл} = -51{,}5\ ^\circ C$, $t_{кип} = 120{,}3\ ^\circ C$), стабилизированного водородными связями. Безводный гидразин получают нагреванием гидразингидрата с твердой щелочью.

Подобно аммиаку гидразин проявляет основные свойства. Однако из-за взаимного отталкивания свободных электронных пар соседних атомов азота гидразин является более слабым основанием, чем аммиак:



$$N_2H_4 \cdot aq + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-,\ K_в = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$$



$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^-,\ K_в = 8{,}9 \cdot 10^{-16}$$

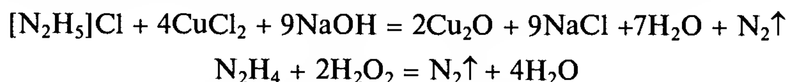
Как основание гидразин образует два ряда солей гидразония, например, $N_2H_6Cl_2$ (дихлорид) и N_2H_5Cl (хлорид), последний может быть получен также и нагреванием дихлорида:



$$N_2H_6Cl_2 \xrightarrow{130\ ^\circ C} N_2H_5Cl + HCl\uparrow$$

Соли гидразония с анионами-окислителями неустойчивы. В растворах соли катиона $N_2H_6^{2+}$ сильно гидролизованы.

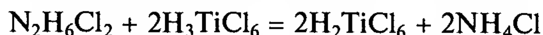
Гидразин и соли гидразония являются сильными восстановителями* (см. рис. 6.7). Обычно они окисляются до молекулярного азота:



$$[N_2H_5]Cl + 4CuCl_2 + 9NaOH = 2Cu_2O + 9NaCl + 7H_2O + N_2\uparrow$$

$$N_2H_4 + 2H_2O_2 = N_2\uparrow + 4H_2O$$

В присутствии сильных восстановителей, таких как Ti(III), Sn(II), водород в момент выделения, гидразин может проявлять и окислительные свойства:



$$N_2H_6Cl_2 + 2H_3TiCl_6 = 2H_2TiCl_6 + 2NH_4Cl$$

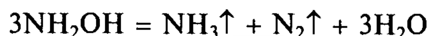
Большая теплота, выделяющаяся при горении N_2H_4 в кислороде:



$$N_2H_4(ж.) + O_2(г.) = N_2(г.) + 2H_2O(ж.),\ \Delta H_r^\circ = -622\ кДж/моль$$

позволяет использовать гидразин и алкилзамещенные гидразины $R_2H_2N_2$ ($R = CH_3$, C_2H_5 и т. д.) в качестве ракетного топлива. В микроконцентрациях (миллионные доли) гидразин ингибирует коррозию железа, поэтому его добавляют в системы водоохлаждения. Производные гидразина используют в качестве инициаторов полимеризации, при производстве гербицидов и лекарственных препаратов.

Гидроксиламин NH_2OH. Это соединение можно рассматривать как продукт замещения протона в аммиаке на ОН-группу. Это белое кристаллическое вещество ($t_{пл} = 33\ °C$), крайне нестабильное и легко разлагающееся, при нагревании — со взрывом:



$$3NH_2OH = NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$$

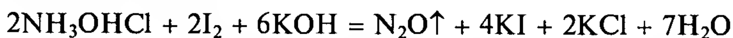
Гидроксиламин является слабым основанием



$$NH_2OH \cdot aq + H_2O = NH_3OH^+ + OH^-,\ K_в = 7 \cdot 10^{-9}$$

образует соли гидроксиламмония.

Гидроксиламин проявляет окислительно-восстановительную двойственность с явным преобладанием восстановительных свойств, окисляясь при этом, как правило, до оксида азота(I):

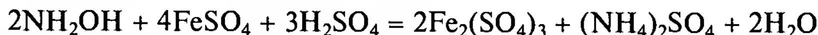


$$2NH_3OHCl + 2I_2 + 6KOH = N_2O\uparrow + 4KI + 2KCl + 7H_2O$$



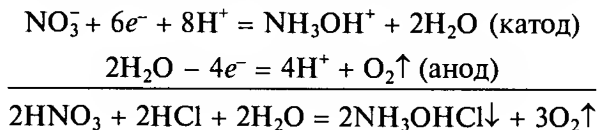
$$4FeCl_3 + 2NH_3OHCl = N_2O\uparrow + 4FeCl_2 + 6HCl + H_2O$$

Окислительные свойства проявляются, как и в случае гидразина, в присутствии сильных восстановителей, например:



$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Гидроксиламин получают электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде. В электролизер добавляют соляную кислоту для осаждения продукта в виде малорастворимой в кислой среде солянокислой соли:



$$NO_3^- + 6e^- + 8H^+ = NH_3OH^+ + 2H_2O\ (катод)$$

$$2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2\uparrow\ (анод)$$

$$2HNO_3 + 2HCl + 2H_2O = 2NH_3OHCl\downarrow + 3O_2\uparrow$$

---

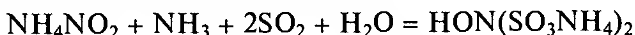
* *Stanbury D. M.* Oxidation of Hydrazine in Aqueous Solution // Progr. Inorg. Chem. 1998. V. 47. P. 511.

С высоким (90 %) выходом гидроксиламин в форме сульфата получают каталитическим восстановлением оксида азота(II) на палладиевом катализаторе:



$$2NO + 3H_2 + H_2SO_4 = (NH_3OH)_2SO_4$$

В лаборатории обычно используют метод, основанный на синтезе сульфопроизводного. На первой стадии взаимодействием охлажденного раствора нитрита натрия при pH 2,0—4,5 с аммиаком и сернистым газом получают аммонийную соль гидроксиламинсульфокислоты:



$$NH_4NO_2 + NH_3 + 2SO_2 + H_2O = HON(SO_3NH_4)_2$$

которая гидролизуется при кипячении раствора:



$$2HON(SO_3NH_4)_2 + 4H_2O \overset{t^\circ}{=} (NH_3OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HSO_4$$

Свободный гидроксиламин получают, действуя на соль сильным основанием, например алкоголятом натрия:



$$NH_3OHCl + CH_3ONa = NH_2OH + NaCl + CH_3OH$$

В большом количестве гидроксиламин расходуется при производстве синтетических волокон (капрона), пестицидов, лекарственных препаратов.

В ряду $NH_3—N_2H_4—NH_2OH$ основные свойства уменьшаются, что связано с понижением электронной плотности на атоме азота за счет электроноакцепторных свойств соседней амино- (NH_2) или гидроксильной (OH) группы. Как следует из значений потенциалов (см. рис. 6.7), восстановительные свойства в этом ряду увеличиваются, однако на практике самым сильным восстановителем часто оказывается гидразин.

6.6. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

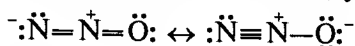
Оксиды пниктогенов отличаются большим разнообразием типов. Даже при формально сходной стехиометрии ($Э_2O_3$, $Э_2O_5$) они значительно отличаются по строению и свойствам. Окислительная способность высших оксидов вниз по группе, как и следовало ожидать, изменяется немонотонно, а следуя общим правилам устойчивости высшей степени окисления и вторичной периодичности. Так, в наибольшей степени окислительные свойства проявляют высшие оксиды азота и висмута, эти свойства менее характерны для пентаоксидов мышьяка и сурьмы и практически отсутствуют у фосфорного ангидрида.

6.6.1. Оксиды азота

В отличие от других элементов азот образует большое число оксидов: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, а также неустойчивые N_4O и NO_3. Кратность связи N—O оказывается больше единицы за счет прочного $p\pi—p\pi$-связывания. Энтальпии образования оксидов азота $\Delta H_f^\circ > 0$. Реакции образования оксидов из простых веществ сопровождаются уменьшением числа молей газов, а значит, уменьшением энтропии ($\Delta S_f^\circ < 0$). Таким образом, стандартная энергия Гиббса оказывается положительной, т.е. при стандартных условиях ни один оксид азота не может быть получен из простых веществ. В стандартных условиях

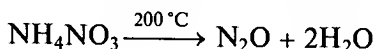
оксиды азота термодинамически неустойчивы к распаду на простые вещества. Однако при температурах ниже 700 °С реакции разложения оксидов азота кинетически заторможены. Важнейшие оксиды азота перечислены в табл. 6.10.

Оксид азота(I) N_2O. При комнатной температуре N_2O — бесцветный газ ($t_{пл}$ = −91 °С, $t_{кип}$ = −89 °С) без запаха, сладковатый на вкус, малорастворимый в воде (при 0 °С 1 объем газа растворяется в 1 объеме воды). При вдыхании в небольших количествах N_2O вызывает судорожный смех, поэтому его называют «веселящим газом». Молекула N_2O линейная, малополярная. Методом валентных связей ее строение описывается с помощью двух резонансных структур:



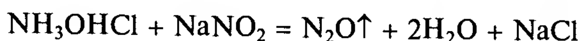
Связь между атомами азота (0,113 нм) лишь немного длиннее, чем тройная связь в молекуле N_2 (0,110 нм).

Оксид азота(I) получают термическим разложением нитрата аммония при температуре немного выше температуры его плавления (170 °С):



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{200\,°C} N_2O + 2H_2O$$

Нагревание надо проводить крайне осторожно, избегая перегрева, и не использовать больших количеств нитрата — это может привести к взрыву. Образующийся газ часто бывает загрязнен азотом и оксидом NO. Более чистый N_2O образуется при сопропорционировании нитрита и соли гидразина или гидроксиламина:



$$NH_3OHCl + NaNO_2 = N_2O\uparrow + 2H_2O + NaCl$$

Таблица 6.10

Оксиды азота

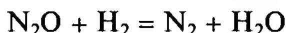
Оксид	Строение	Длина связи, угол
N_2O	$N\equiv N^+-O^-$	d(N—N) = 0,113 нм d(N—O) = 0,119 нм
NO	$\cdot N=O$	d(N—O) = 0,115 нм
N_2O_3	$O{=}N^+(O^-){-}\ddot{N}{=}O'$	d(N—N) = 0,186 нм d(N—O′) = 0,114 нм d(N—O) = 0,120 нм ∠ONN = 105° ∠ONO = 130°
NO_2	$O{=}\dot{N}^+{-}O^-$	d(N—O) = 0,119 нм ∠ONO = 132°
N_2O_4	$O{=}N^+(O^-){-}N^+(O^-){=}O$	d(N—O) = 0,118 нм d(N—N) = 0,175 нм ∠ONO = 134°
N_2O_5	$O{=}N^+(O^-){-}O'{-}N^+(O^-){=}O$ $[N'O_2]^+[NO_3]^-$	d(N—O) = 0,13—0,14 нм d(N—O′) = 0,118 нм d(N—O) = 0,124 нм d(N′—O) = 0,115 нм

Оксид азота(I) не взаимодействует с водой, но формально его можно рассматривать как ангидрид азотноватистой кислоты $H_2N_2O_2$, при разложении которой он образуется:



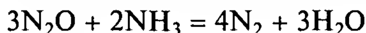
$$H_2N_2O_2 \overset{t^\circ}{=} N_2O + H_2O$$

Оксид азота(I) является окислителем. В нем, как в кислороде, вспыхивает тлеющая лучинка, и ярко горит зажженная сера. В водных растворах окислительные свойства N_2O практически незаметны, что связано с кинетическими причинами. В газовой фазе он восстанавливается водородом до азота:



$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$

при поджигании смеси N_2O с NH_3 происходит оглушительный взрыв:



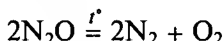
$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$$

В то же время при контакте с сильными окислителями N_2O проявляет себя как восстановитель. Он медленно обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:



$$5N_2O + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10NO\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

При нагревании выше 600 °С оксид азота(I) разлагается со взрывом:



$$2N_2O \overset{t^\circ}{=} 2N_2 + O_2$$

Об этом необходимо постоянно помнить, проводя разложение нитрата аммония, и никогда не допускать перегрева реакционной смеси.

Оксид азота(I) нетоксичен. Он широко используется в качестве пропеллента для создания аэрозолей, находит применение как анестезирующее средство при наркозах.

Оксид азота(II) NO. При комнатной температуре NO — бесцветный газ ($t_{пл}$ = = –164,4 °С, $t_{кип}$ = 152,2 °С). Он растворим в воде (5 мл NO в 100 мл воды), но с ней не реагирует. Формально NO соответствует нитроксиловая кислота $H_2N_2O_4$, которая может быть получена подкислением растворов ее солей (см. подразд. 6.7.1).

Молекула NO малополярная, парамагнитная, линейная; длина связи N—O составляет 0,115 нм. Благодаря наличию неспаренного электрона она является свободным радикалом, но при стандартных условиях к димеризации не склонна.

Схема молекулярных орбиталей молекулы NO с учетом смешивания атомных 2*s*- и 2*p*-орбиталей приведена на рис. 6.15. Индивидуальные вклады атомных орбиталей в каждую молекулярную орбиталь не определены, поэтому МО обозначены 1σ, 2σ, 3σ и т.д.

Атомные орбитали 2*s* азота и кислорода образуют связывающую 1σ и разрыхляющую 2σ орбитали. МО 2σ по энергии располагается чуть выше АО 2*s* азота, поскольку в формировании МО 2σ

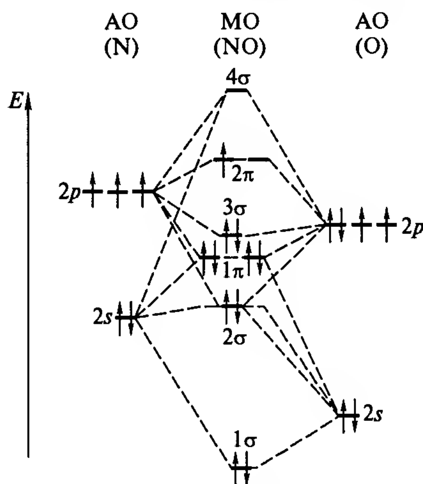


Рис. 6.15. Схема молекулярных орбиталей молекулы NO

принимают участие и АО $2p$ азота. АО $2p_x$ и $2p_y$ азота и кислорода образуют две связывающие 1π и две разрыхляющие 2π МО. АО $2p_z$ азота и кислорода образуют связывающую 3σ и разрыхляющую 4σ молекулярные орбитали. В главе 5 на примере молекулы CO обсуждалась возможность смешивания МО. Поскольку АО $2s$ и $2p$ азота и кислорода близки по энергии, то оказывается возможным взаимодействие МО 1σ и 3σ, которое понижает энергию МО 1σ и, наоборот, повышает энергию МО 3σ. Аналогично, смешивание разрыхляющих МО 2σ и 4σ понижает энергию МО 2σ и повышает энергию МО 4σ. Таким образом, АО $2s$ и $2p$ азота и кислорода дают вклад во все четыре МО σ, причем связывающая МО 3σ по энергии оказывается выше связывающих МО 1π. При размещении 11 электронов (5 электронов от атома азота и 6 электронов от атома кислорода) возникает электронная конфигурация молекулы NO $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1$.

На основании схемы молекулярных орбиталей молекулы NO (см. рис. 6.15) можно сделать следующие выводы. Неспаренный электрон на МО 2π обусловливает парамагнетизм молекулы, которая является радикалом $\cdot$NO. Порядок связи равен $(6 - 1) : 2 = 2{,}5$, т.е. молекула NO оказывается достаточно прочной. Однако энергия связи $E(\text{N} \equiv) = 627$ кДж/моль меньше полусуммы энергий связи N_2 (942 кДж/моль) и O_2 (494 кДж/моль), поэтому реакция образования NO из простых веществ, как и других оксидов азота, является эндотермической: $\Delta H_f^\circ = 90{,}2$ кДж/моль. Поскольку неспаренный электрон находится на разрыхляющей 2π-орбитали, NO не димеризован. Основной вклад в образование разрыхляющей 2π-орбитали вносят АО $2p$ азота, поэтому электронная плотность на атоме азота повышена, что обусловливает полярность молекулы (дипольный момент $\mu = 0{,}15$ D).

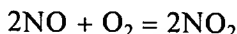
При охлаждении NO образуется неустойчивая бесцветная диамагнитная жидкость N_2O_2. Малое значение энтальпии димеризации (15,5 кДж/моль) и неустойчивость димера связаны с наличием неспаренных электронов на разрыхляющей 2π-орбитали. Твердый монооксид азота также состоит из димеров N_2O_2.

Оксид азота(II) — типичный восстановитель. Он обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:



$$5NO + 3KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 3KNO_3 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

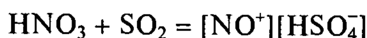
легко окисляется кислородом:



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Процесс протекает с очень высокой скоростью, так как обе реагирующие частицы являются радикалами. По-видимому, первоначальным актом взаимодействия является присоединение двух молекул NO к молекуле кислорода с образованием интермедиата ONOONO, который распадается на две молекулы диоксида азота.

Из-за наличия одного неспаренного электрона на разрыхляющей 2π-орбитали для оксида азота(II) характерны процессы одноэлектронного окисления с образованием катиона *нитрозила* (*нитрозония*) NO^+: $NO - e^- = NO^+$. При этом кратность связи N—O повышается до трех, а ее энергия возрастает от 627 (NO) до 1046 (NO^+) кДж/моль. Производными нитрозила являются ковалентные оксигалогениды азота NOX (X — галоген), а также ионные соли, например, перхлорат нитрозония $[NO^+][ClO_4^-]$, селенат нитрозония $(NO)_2SeO_4$. Гидросульфат нитрозония $[NO^+][HSO_4^-$ получают, пропуская сернистый газ через дымящую азотную кислоту:



$$HNO_3 + SO_2 = [NO^+][HSO_4^-]$$

или взаимодействием диоксида азота с сернистым газом в присутствии водяных паров. Бесцветные, похожие на лед, кристаллы этой соли — «камерные кристаллы» — образуются в свинцовых камерах при производстве серной кислоты по башенному методу.

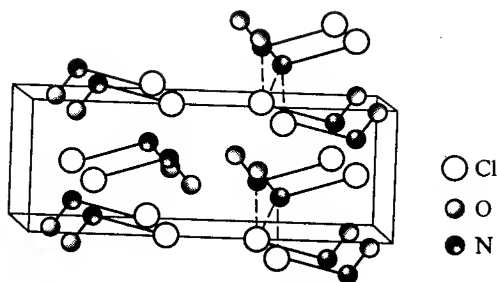
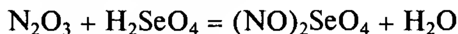


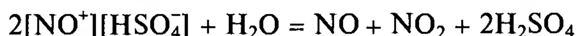
Рис. 6.16. Строение твердого хлорида нитрозила NOCl

Другие соли нитрозония также могут быть получены взаимодействием оксидов азота с концентрированными кислотами, например:



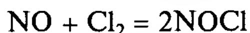
$$N_2O_3 + H_2SeO_4 = (NO)_2SeO_4 + H_2O$$

Все они термически неустойчивы, а в присутствии воды необратимо гидролизуются:



$$2[NO^+][HSO_4^-] + H_2O = NO + NO_2 + 2H_2SO_4$$

Хлорид нитрозила NOCl — оранжево-красный газ ($t_{пл} = -65\,°C$, $t_{кип} = -6\,°C$), образующийся при хлорировании NO в присутствии активированного угля:



$$NO + Cl_2 = 2NOCl$$

при взаимодействии нитрита с хлороводородом:



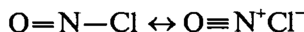
$$NaNO_2 + 2HCl = NOCl + NaCl + H_2O$$

или при замещении аниона в солях нитрозония:



$$[NO^+][HSO_4^-] + NaCl = NOCl + NaHSO_4$$

Строение твердого хлорида нитрозила NOCl показано на рис. 6.16. Длина связи N—O в кристалле на 8 % меньше, чем в газовой фазе, а связи N—Cl — на 10 % больше, что свидетельствует о вкладе резонансной формы с распределением зарядов:



$$O{=}N{-}Cl \leftrightarrow O{\equiv}N^+Cl^-$$

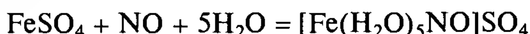
Благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям N···Cl азот имеет тетраэдрическое окружение*.

С передачей электронов молекулы NO на вакантные орбитали переходных металлов связано образование их многочисленных нитрозильных комплексных соединений. Примером может служить качественная реакция на нитрат-ион, называемая реакцией «бурого кольца». Ее проводят в растворе сульфата железа(II) (железного купороса), подкисленном серной кислотой. Сначала нитрат-ион NO_3^- восстанавливается железом(II) до NO:



$$6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO + Na_2SO_4$$

который затем с избытком ионов Fe^{2+} образует нитрозильный комплекс, окрашенный в бурый цвет:



$$FeSO_4 + NO + 5H_2O = [Fe(H_2O)_5NO]SO_4$$

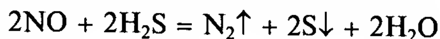
---

* *Ellern A.E., Seppelt K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. P. 234.

При кипячении раствора комплекс разрушается, а NO выделяется из раствора. Раньше эту реакцию использовали для выделения оксида азота(II) из смесей газов.

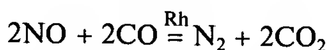
В настоящее время экспериментально установлено*, что в $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ железо находится в степени окисления +3, а лиганд является анионным NO^-.

Менее характерны для NO окислительные свойства. Например, при взаимодействии с сильными восстановителями образуется азот:



$$2NO + 2H_2S = N_2\uparrow + 2S\downarrow + 2H_2O$$

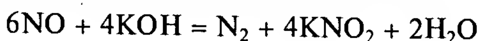
На родиевом катализаторе NO окисляет угарный газ в углекислый:



$$2NO + 2CO \overset{Rh}{=} N_2 + 2CO_2$$

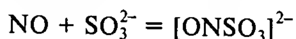
Такие катализаторы устанавливают в выхлопных трубах автомобилей во избежание загрязнения атмосферы ядовитыми газами.

При взаимодействии с расплавленной щелочью NO диспропорционирует:

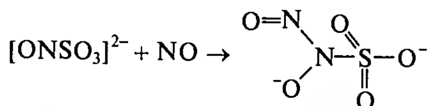


$$6NO + 4KOH = N_2 + 4KNO_2 + 2H_2O$$

Необычной является реакция NO с сульфитом в щелочном растворе при 0 °C, приводящая к образованию бесцветных кристаллов соли состава $K_2SO_3N_2O_2$ (N-нитрозогидроксиламин-N-сульфонат калия):



$$NO + SO_3^{2-} = [ONSO_3]^{2-}$$



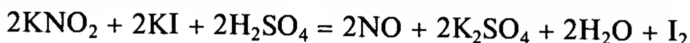
$$[ONSO_3]^{2-} + NO \rightarrow$$

В лабораторных условиях оксид азота(II) получают действием на медь разбавленной (5—8) M HNO_3:



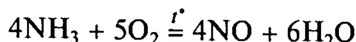
$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

или, прикапывая 5 M раствор H_2SO_4 к смеси растворов нитрита и иодида калия:



$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$$

В промышленности NO получают каталитическим окислением NH_3 на платино-родиевом катализаторе при 700 °C:



$$4NH_3 + 5O_2 \overset{t^\circ}{=} 4NO + 6H_2O$$

Можно получить NO и прямым синтезом из элементов при продувании смеси $N_2 + O_2$ через плазменную зону электрической дуги (таким же образом NO образуется в канале молний при грозовых разрядах):



$$4N_2 + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2NO$$

Однако затраты электроэнергии столь велики, что метод оказывается неэкономичным.

---

* *Wanat A., Schneppensieper T., Stochel G. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 4.

Биологическая роль NO. Молекула NO образуется в организме млекопитающих в небольших количествах из аминокислоты аргинина и в настоящее время является предметом тщательного изучения. Это небольшая молекула способна легко проникать сквозь оболочку клеток. Она играет активную роль в процессах регулирования кровяного давления, мышечной релаксации, передачи нервных импульсов; регулирует действие памяти и секрецию инсулина. Лекарственное действие некоторых сосудорасширяющих средств, например нитроглицерина (глицеринтринитрата), как раз связано с образованием NO при восстановлении нитрогруппы. Одним из наиболее замечательных свойств монооксида азота является его цитотоксичность (способность разрушать индивидуальные клетки), позволяющая иммунной системе организма разрушать, например, опухолевые клетки. В то же время необходимо помнить, что в больших концентрациях NO опасен для здоровья. Он способен связывать гемоглобин, аналогично угарному газу, тем самым подавляя его способность к переносу кислорода. В тканях большие концентрации NO окисляются кислородом, а с водой дают азотную кислоту.

Оксид азота(III) N_2O_3. Это соединение очень неустойчиво и существует только при низких температурах. В твердом и жидком состоянии ($t_{пл} = -100\,°C$) это вещество окрашено в ярко-синий цвет; выше 0 °C оно разлагается:



$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

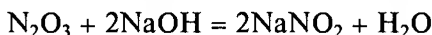
Молекула N_2O_3 плоская и состоит из фрагментов ON—NO_2 с непрочной N—N (0,186 нм) связью*. Твердый N_2O_3 — ионное соединение $NO^+NO_2^-$.

В отличие от N_2O и NO оксид азота(III) — типичный кислотный оксид, в ледяной воде он растворяется с образованием голубого раствора азотистой кислоты:



$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

При взаимодействии с щелочными растворами N_2O_3 количественно превращается в нитриты:



$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

В сильнокислой среде происходит гетеролитический распад связи NO—NO_2, в результате этого образуются соли нитрозония:

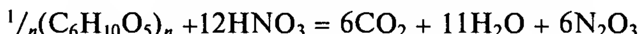


$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

При охлаждении до −36 °C эквимолярной смеси оксидов NO и NO_2, образующейся при восстановлении 50 %-й HNO_3 оксидом мышьяка(III) или крахмалом, конденсируется N_2O_3:



$$2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$



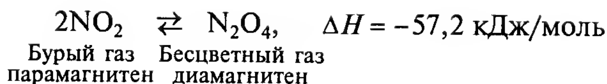
$$^1/_n(C_6H_{10}O_5)_n + 12HNO_3 = 6CO_2 + 11H_2O + 6N_2O_3$$

Оксиды азота(IV): NO_2 и N_2O_4. Оксид азота(IV) в широком интервале температуры существует в виде равновесной смеси мономера NO_2 и димера N_2O_4.

---

* Известен менее устойчивый симметричный изомер ON—O—NO, зафиксированный при низких температурах. См.: *Wang X., Qin Q.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1999. V. 122. P. 1.

Равновесие



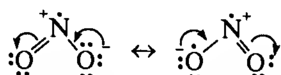
$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4, \quad \Delta H = -57,2 \text{ кДж/моль}$$

Бурый газ парамагнитен — Бесцветный газ диамагнитен

сильно зависит от температуры. Твердый оксид азота(IV) бесцветный, так как состоит исключительно из молекул N_2O_4. При его нагревании до $t_{пл} = -12,8$ °C появляется коричневая окраска, которая усиливается с повышением температуры по мере увеличения доли мономера в смеси. При температуре кипения (21,5 °C) жидкая фаза содержит 0,1 % NO_2, а в газовой фазе содержание NO_2 увеличивается от 15,9 % при 21,5 °C до 99 % при 135 °C.

Молекула NO_2 имеет угловую форму. Длина связи N⋯O составляет 0,119 нм, что соответствует кратности связи 1,5.

В рамках метода валентных связей строение диоксида азота описывают с помощью двух резонансных форм:

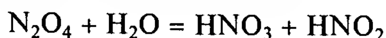


Предполагается, что атом азота находится в состоянии sp^2-гибридизации. В образовании σ-связи N—O участвуют гибридные sp^2-орбитали азота и $2p$-орбитали кислорода. Кратность связи N⋯O оказывается повышенной за счет π-связывания. Взаимное отталкивание электронов связи NO приводит к увеличению угла ONO от 120° до 132°. Одну из гибридных sp^2-орбиталей занимает неспаренный электрон, что объясняет парамагнетизм (μ = 0,29 D), димеризацию и химические свойства NO_2.

Более легкая по сравнению с NO димеризация NO_2 объясняется в рамках метода молекулярных орбиталей наличием электрона на связывающей (NO_2), а не на разрыхляющей (NO) молекулярной орбитали.

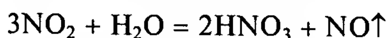
Молекула N_2O_4 в газовой и твердой фазах является плоской. При −269 °C в матрице твердого гелия предполагается наличие частиц $ONONO_2$ с мостиковым N—O—N кислородом. Структура N_2O_4 похожа на структуру N_2O_3, однако место свободной электронной пары занимает атом кислорода.

Оксид азота(IV) (как мономер, так и димер) хорошо растворим в воде и взаимодействует с ней. Поскольку в водных растворах соединения азота в четных степенях окисления не существуют (см. рис. 6.7), происходит диспропорционирование на азотную и азотистую кислоты:



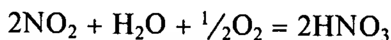
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Последняя устойчива лишь на холоде, а при комнатной температуре и выше диспропорционирует на NO и HNO_3, поэтому при комнатной и более высоких температурах реакция протекает по уравнению



$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO\uparrow$$

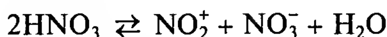
Однако если через воду пропускать смесь NO_2 и воздуха, то образуется только HNO_3:



$$2NO_2 + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2HNO_3$$

Подобно NO оксид N_2O_4 подвержен одноэлектронному окислению с образованием катиона *нитроила* (*нитрония*) NO_2^+, имеющего линейное строение и

изоэлектронного (16 e^- на три атома) CO_2. Нитроил-ион образуется также при самоионизации азотной кислоты:



$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

Диоксид NO_2 — сильный окислитель, в атмосфере которого горят углерод, сера, многие металлы:



$$C + 2NO_2 = CO_2\uparrow + 2NO\uparrow$$

В газовой фазе диоксид азота окисляет хлороводород до хлора:



$$2NO_2 + 4HCl = 2NOCl + 2H_2O + Cl_2$$

Получают NO_2 взаимодействием меди с горячей концентрированной азотной кислотой:



$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

либо термическим разложением (350—500 °C) тщательно высушенных нитратов тяжелых металлов:



$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{470\,^\circ C} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Реакцию проводят в присутствии диоксида кремния, связывающего образующийся оксид свинца в силикат $PbSiO_3$, тем самым смещая равновесие вправо.

Оксид азота(IV) образуется также при окислении NO кислородом:

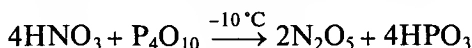


$$2NO + O_2 = 2NO_2,\ \Delta H^\circ = -114 \text{ кДж/моль}$$

Интересно, что эта реакция является обратимой, и при 200°C равновесие существенно смещено влево.

Жидкий оксид азота(IV) широко применяется как неводный растворитель в синтетической химии, а также как окислитель в двигателях космических кораблей, использующих в качестве топлива метил- ($MeNHNH_2$) или диметилгидразин (Me_2NNH_2).

Оксид азота(V) N_2O_5. Азотный ангидрид N_2O_5 образуется в виде летучих ($t_{субл}$ = 32,3 °C) бесцветных гигроскопичных кристаллов при пропускании паров азотной кислоты через колонку с оксидом фосфора(V):



$$4HNO_3 + P_4O_{10} \xrightarrow{-10\,^\circ C} 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

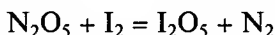
Твердый N_2O_5 построен из ионов NO_2^+ и NO_3^-, а в газовой фазе и в растворах состоит из молекул $O_2N{-}O{-}NO_2$. Это вещество очень неустойчиво и в течение нескольких часов распадается (период полураспада 10 ч), при нагревании — со взрывом:



$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

При растворении N_2O_5 в воде образуется азотная кислота.

Высший оксид азота является сильным окислителем, например:



$$N_2O_5 + I_2 = I_2O_5 + N_2$$

В безводных кислотах (серной, азотной, ортофосфорной, хлорной) N_2O_5 распадается, образуя катион нитрония NO_2^+:



$$N_2O_5 + HClO_4 = NO_2^+ClO_4^- + HNO_3$$

Синтез безводных нитратов. Жидкий оксид N_2O_4 используется как неводный растворитель для синтеза безводных нитратов металлов (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Mn, Co, In и др.). Его самоионизация может протекать как с образованием катионов нитрония:



$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_2^-$$

так и с образованием катионов нитрозила:



$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

В смеси с донорными растворителями, такими как этилацетат, диэтиловый эфир, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диссоциация протекает исключительно по второму пути, так как катион нитрозила стабилизируется электронной парой растворителя:



$$N_2O_4 + solv = (NO \cdot solv)^+ + NO_3^-$$

Для синтеза нитратов используют либо сами металлы, либо их безводные галогениды. Обычно синтез проводят в смеси N_2O_4 и этилацетата $CH_3COOC_2H_5$ (для предупреждения возможного взрыва этилацетат должен быть тщательно очищен от перекисных соединений перегонкой):



$$ZnCl_2 + 4N_2O_4 = [Zn(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4] + 2NOCl$$



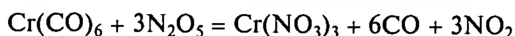
$$Cu + 3N_2O_4 = [Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4] + 2NO$$

Образующийся сольват представляет собой комплексную соль нитрозония ($[Zn(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4] \equiv (NO)_2[Zn(NO_3)_4]$, $[Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4] \equiv (NO)[Cu(NO_3)_3]$). Путем осторожного нагревания в вакууме его превращают в безводный нитрат.

Другим методом получения безводных нитратов является взаимодействие хлорида или карбонила металла с азотным ангидридом:



$$TiCl_4 + 4N_2O_5 = Ti(NO_3)_4 + 4NO_2Cl$$

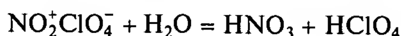


$$Cr(CO)_6 + 3N_2O_5 = Cr(NO_3)_3 + 6CO + 3NO_2$$

Так получают нитраты с ковалентным типом связи, неустойчивые в водных растворах*.

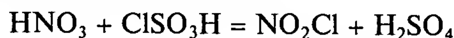
* Синтез безводных нитратов см.: Синтезы неорганических соединений. — М.: Мир, 1966. Т. 1. С. 156.

Соли нитрония являются сильными окислителями. При попадании в воду они гидролизуются:



$$NO_2^+ClO_4^- + H_2O = HNO_3 + HClO_4$$

Хлористый нитроил NO_2Cl ($t_{пл} = -145\,°C$, $t_{кип} = -16\,°C$) — бесцветный газ, образующийся при пропускании хлора над твердым нитратом серебра или при взаимодействии дымящей азотной и хлорсульфоновой кислот:



$$HNO_3 + ClSO_3H = NO_2Cl + H_2SO_4$$

В щелочной среде он распадается на гипохлорит и нитрит.

6.6.2. Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют два важнейших типа оксидов* — $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$.

Оксиды $Э_2O_3$ (P_4O_6). Оксиды $Э_2O_3$ получают при взаимодействии простых веществ с кислородом. Однако если в случае мышьяка, сурьмы** и висмута оксиды образуются даже в избытке кислорода, то процесс окисления фосфора необходимо строго контролировать. Фосфористый ангидрид P_4O_6 получают с выходом 60 % окислением белого фосфора кислородом воздуха при 50 °С и давлении 90 мм рт. ст. Образующийся продукт очищают возгонкой от примеси высшего оксида.

Оксид фосфора(III) представляет собой белый рыхлый кристаллический порошок ($t_{пл}$ = 24 °С, $t_{кип}$ = 174 °С), легко возгоняющийся.

В основе структуры P_4O_6 лежит тетраэдр P_4, в котором между каждой парой атомов Р находится атом кислорода (рис. 6.17). Атомы кислорода расположены вне прямых, соединяющих атомы Р, так что структура P_4O_6 составлена из четырех шестичленных гетероциклов P_3O_3, каждый из которых имеет форму кресла.

В интервале температуры 20—50 °С P_4O_6 окисляется кислородом воздуха (в присутствии следов фосфора самопроизвольно):



$$P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$$

что сопровождается хемилюминесценцией и является причиной свечения белого фосфора. Процесс окисления происходит путем постепенного присоединения атомов кислорода к атомам фосфора, при этом последовательно образуются P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9 и, наконец, P_4O_{10} (см. рис. 6.17). Смесь этих оксидов, наряду с красным фосфором, является продуктом диспропорционирования P_4O_6 в вакууме при 200—400 °С.

Оксид фосфора(III) называют фосфористым ангидридом, так как он взаимодействует с холодной водой с образованием фосфористой кислоты:



$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

При повышенной температуре фосфористая кислота диспропорционирует на ортофосфорную кислоту и фосфин.

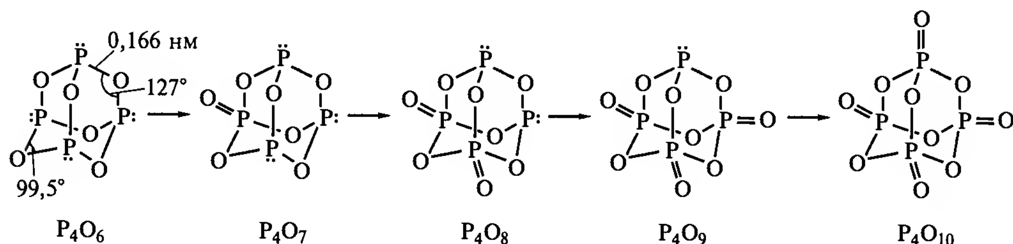


Рис. 6.17. Окисление P_4O_6 в P_4O_{10}

* О низших оксидах фосфора см.: *Engels B.*, *Soares Valentim A. R.*, *Peyerimhoff S. D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 30. P. 378.

** При окислении сурьмы на воздухе при 400 °С образуется смешанный оксид Sb[SbO_4].

Газообразные и твердые кубические модификации As_2O_3 и Sb_2O_3 образованы молекулами $Э_4O_6$. Менее летучие моноклинные модификации состоят из пирамид $ЭO_3$, объединенных в слоистые полимеры. Оксид висмута Bi_2O_3 имеет слоистую структуру, построенную из искаженных псевдооктаэдров $:BiO_5$.

Оксид мышьяка(III) (или «белый мышьяк») в Средневековье и в Новое время получил печальную известность как один из самых распространенных ядов. Он представляет собой белый порошок или бесцветную стекловидную массу, сладковатую на вкус, малорастворимую в воде, но хорошо растворимую в концентрированной соляной кислоте. При разбавлении солянокислого раствора «белый мышьяк» выделяется в виде крупных кристаллов. Подобно фосфористому ангидриду As_2O_3 проявляет восстановительные свойства:



$$As_2O_3 + 2I_2 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4HI$$

При движении вниз по группе кислотный характер оксидов сменяется основным: оксиды фосфора(III) и мышьяка(III) проявляют кислотные свойства, сурьмы(III) — амфотерные, а висмута(III) — преимущественно основные. В этом же направлении уменьшается их растворимость в воде (табл. 6.11). Восстановительные свойства наиболее характерны для фосфористого и мышьяковистого ангидридов.

Оксиды $Э_2O_5$ ($Э_4O_{10}$). Оксид фосфора(V) (или фосфорный ангидрид) представляет собой рыхлый белый порошок, расплывающийся на воздухе и возгоняющийся при 360 °C и давлении 1 атм. Гексагональная модификация, образующаяся при сжигании фосфора в избытке воздуха, построена из молекул P_4O_{10} (рис. 6.18), представляющих собой четыре тетраэдра, соединенные друг с другом общими вершинами. Ее строение легко вывести из молекулы P_4O_6, добавив к каждому атому фосфора по кислороду, связанному двойной связью. При плавлении некоторые связи в циклических молекулах P_4O_{10} разрываются, и они превращаются в полимер, состоящий из тетраэдров PO_4, объединенных в слои (см. рис. 6.18).

Оксид фосфора(V) чрезвычайно жадно присоединяет воду. Реакция сопровождается сильным разогреванием (292 кДж/моль) и приводит к образованию сложной смеси, состоящей из метафосфорных кислот разного состава, которые при кипячении гидролизуются до ортофосфорной кислоты H_3PO_4.

Таблица 6.11

Свойства оксидов $Э_2O_3$ ($Э_4O_6$) и продукты их взаимодействия с растворами кислот и щелочей

Оксид	$t_{пл}$, °C	Характер	Растворимость, г/100 г H_2O (17 °C)	Реагент		
				HCl(разб.)	HCl(конц.)	30%-й NaOH
P_4O_6	24	Кислотный	H_3PO_3**	H_3PO_3**	H_3PO_3**	Na_2HPO_3
As_4O_6	218*	Кислотный	2,04	—	$AsCl_3$	$NaAsO_2$
Sb_4O_6	655	Амфотерный	0,002	SbOCl	$SbCl_3$	$NaSbO_2$
Bi_2O_3	817		Не растворим	BiOCl	$BiCl_3$	—

* Возгоняется.

** Реагирует с водой.

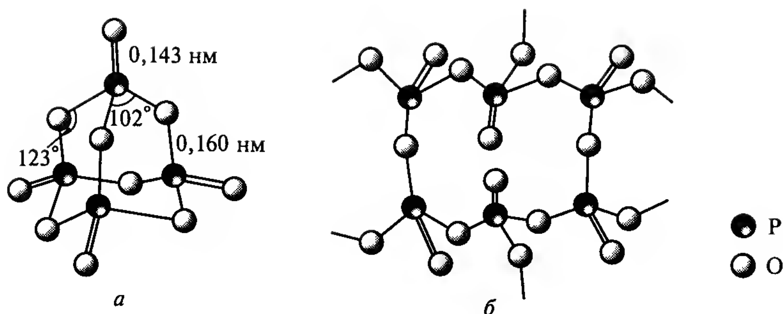
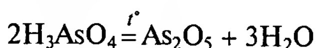


Рис. 6.18. Строение молекулярной (*а*) и полимерной (*б*) модификаций фосфорного ангидрида P_4O_{10}

При осторожном добавлении небольших порций гексагонального P_4O_{10} в ледяную воду удается получить раствор циклотетраметафосфорной кислоты $(HPO_3)_4$.

В лабораторной практике фосфорный ангидрид находит широкое применение как осушитель и дегидратирующий агент*.

Если для фосфорного ангидрида совершенно не характерны окислительные свойства, то высший оксид мышьяка является окислителем. Оксид As_2O_5 представляет собой белый порошок, растворимый в воде с образованием мышьяковой кислоты H_3AsO_4. Он термически неустойчив, поэтому его нельзя получить из простых веществ. Удобным методом его синтеза является дегидратация мышьяковой кислоты при температуре 170 °С:



$$2H_3AsO_4 \overset{t^\circ}{=} As_2O_5 + 3H_2O$$

Молекула As_2O_5 имеет сложную структуру, состоит из тетраэдров AsO_4 и октаэдров AsO_6, объединенных в трехмерный каркас.

Высший оксид сурьмы образуется в виде гидрата при действии на $SbCl_5$ водного раствора аммиака. Получающийся при этом желтый осадок высушивают при 380 °С. Он плохо растворяется в воде с образованием слабой сурьмяной кислоты. Влажный Sb_2O_5 окрашивает лакмус в красный цвет. При растворении его в растворах щелочей образуются антимонаты:



$$Sb_2O_5 + 2NaOH + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6]$$

Нагреванием Sb_2O_3 при 500 °С в сухом воздухе может быть получен смешанный оксид сурьмы(III, V) — Sb_2O_4. Структура его построена из слоев, образованных октаэдрами $[Sb^{+5}O_6]$ и искаженными тетраэдрами $[Sb^{+3}O_4]$.

Высший оксид висмута в чистом виде не получен. Черно-коричневый осадок, образующийся при подкислении висмутатов, представляет собой гидрат $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$, который разлагается при попытке его дегидратировать.

---

* Окислением P_4O_6 озоном при температуре –78 °С получен озонид P_4O_{18}, который построен аналогично P_4O_{10}, но вместо концевых связей P=O содержит группировки PO_3. Все атомы P имеют КЧ 5. См.: *Dimitrov A., Ziemer B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 2484.

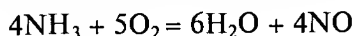
6.7. ОКСОКИСЛОТЫ, ГИДРОКСИДЫ И СОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

6.7.1. Оксокислоты азота

Азот образует различные оксокислоты (табл. 6.12), но все они, исключая азотную, крайне нестабильны.

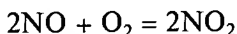
Наиболее важными кислотами являются азотная HNO_3 и азотистая HNO_2.

Азотная кислота HNO_3. Азотная кислота HNO_3 — одна из важнейших неорганических кислот. Это летучая бесцветная жидкость ($t_{пл}$ = −42 °C, $t_{кип}$ = 83 °C, плотность 1,50 г/см^3, диэлектрическая проницаемость ε = 50 (14 °C)) с резким запахом, смешивается с водой в любых пропорциях. При переливании ее на воздухе образуется туман, состоящий из мельчайших капелек азотной кислоты, поэтому чистую (100 %-ю) HNO_3 называют дымящей. В лабораториях обычно используют не дымящую, а более дешевую 68 %-ю HNO_3, эта концентрация отвечает составу азеотропа, образующегося в системе HNO_3—H_2O. Такую кислоту называют концентрированной. В промышленности ее получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:



$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO$$

с последующим окислением NO:



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

и поглощением образующегося NO_2 водой при избытке воздуха:



$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Таблица 6.12

Оксиды и оксокислоты азота

Степень окисления	Оксид	Кислота	Натриевая соль
+1	N_2O	HO–N=N–OH Азотноватистая (гипоазотистая)	$Na_2N_2O_2$ (гипонитрит)
+2	NO	(HO)$_2$N–N(OH)$_2$ Нитроксиловая	$Na_4N_2O_4$ (нитроксилат)
+3	N_2O_3	HO–N=O Азотистая	$NaNO_2$ (нитрит)
+4	NO_2 (N_2O_4)	Азотистая и азотная	$NaNO_2$ (нитрит) и $NaNO_3$ (нитрат)
+5	N_2O_5	HO–N(=O)→O Азотная	$NaNO_3$ (нитрат)

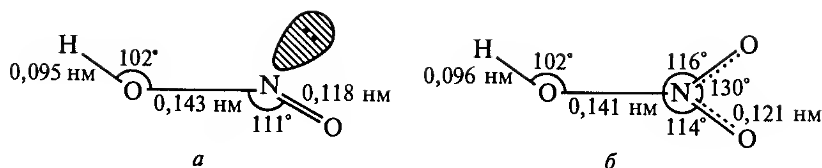
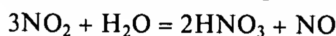


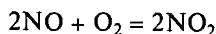
Рис. 6.19. Строение молекул HNO_2 (*а*) и HNO_3 (*б*)

Большое внимание в технологических схемах уделяется предварительной очистке воздуха, поступающего на окисление аммиака, от примесей (оксидов серы, сероводорода), которые приводят к старению катализатора. Реакцию окисления аммиака проводят при 900 °C, на выходе из реактора смесь содержит примерно 10 об. % NO, при охлаждении присоединяющего кислород и водяные пары. Представленное уравнение реакции образования HNO_3 выражает суммарный процесс, который на самом деле протекает последовательно через диспропорционирование NO_2:



$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

и окисление NO до NO_2 кислородом:

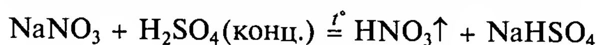


$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Образующиеся пары азотной кислоты конденсируются и поглощаются водой.

Основное количество производимой азотной кислоты идет на получение азотных удобрений, главным образом аммиачной селитры. В меньших количествах азотная кислота используется для производства нитросоединений, адипиновой кислоты, обработки стали.

Для получения дымящей кислоты в лабораторных условиях на твердый нитрат натрия или калия действуют концентрированной H_2SO_4:

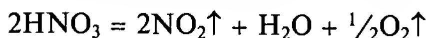


$$NaNO_3 + H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t^\circ}{=} HNO_3\uparrow + NaHSO_4$$

Образующуюся HNO_3 отгоняют из реакционной смеси при небольшом нагревании.

Безводную HNO_3 можно получить дистилляцией ее концентрированных растворов в присутствии водоотнимающих средств: оксида фосфора P_4O_{10} или концентрированной серной кислоты.

Дымящая или концентрированная HNO_3 при хранении на свету вскоре приобретает бурую окраску за счет растворения оксида азота(IV), образующегося при ее разложении:



$$2HNO_3 = 2NO_2\uparrow + H_2O + {}^1\!/\!{}_2O_2\uparrow$$

Такую кислоту хранят в темных склянках.

Молекулы HNO_3 как в газовой, так и в жидкой и твердой фазах имеют плоское строение (рис. 6.19).

С точки зрения метода валентных связей строение молекулы HNO_3 можно описать следующим образом. Атом азота находится в состоянии sp^2-гибридизации. Три гибридные sp^2-орбитали участвуют в образовании трех σ-связей с 2*p*-орбиталями атомов кислорода, один из которых связан еще и с атомом водорода. Все σ-связи лежат в одной плоскости. Кроме того, у атома азота остается еще одна 2*p*-орбиталь, перпендикулярная плоскости σ-связей. Эта орбиталь участвует в π-перекрывании с 2*p*-орбиталями двух атомов кислорода, лежащих в той же самой плоскости. Таким образом, кратность связи N⋯O оказывается равной 1,5. Наличие трех атомов кислорода в молекуле HNO_3

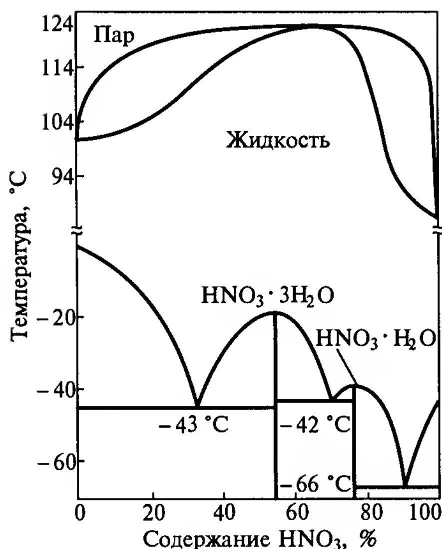


Рис. 6.20. Фазовая диаграмма системы $HNO_3—H_2O$

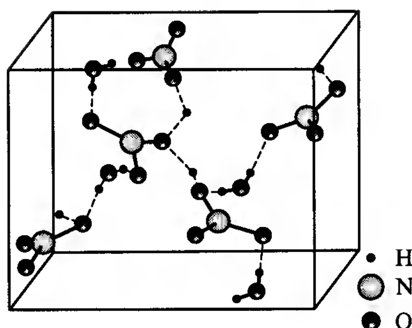
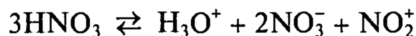


Рис. 6.21. Строение гидрата $HNO_3 \cdot H_2O$

и большее число электронов на связывающих молекулярных орбиталях объясняет ее более высокую стабильность по сравнению с другими кислородными кислотами азота, о чем, в частности, свидетельствует более короткая связь HO—N.

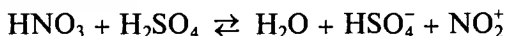
В концентрированных растворах азотной кислоты происходит самоионизация (см. табл. 6.10):



$$3HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO_3^- + NO_2^+$$

Ион нитрония, образующийся при диссоциации, обусловливает высокую окислительную активность HNO_3, а также ее способность нитровать органические соединения. Многие ароматические нитросоединения являются окрашенными. Этим объясняется тот факт, что содержащие фенильные группы белки при контакте с азотной кислотой окрашиваются в желтый цвет. Например, при попадании азотной кислоты на кожу появляются желтые пятна.

При нитровании обычно используют не чистую кислоту, а нитрующую смесь — смесь HNO_3 и H_2SO_4. Добавление серной кислоты приводит к росту концентрации иона нитрония:



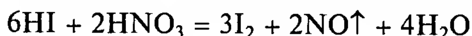
$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + HSO_4^- + NO_2^+$$

В системе $HNO_3—H_2O$ (рис. 6.20) образуются два конгруэнтно плавящихся гидрата: $HNO_3 \cdot H_2O$ ($t_{пл}$ = −38,3 °C) и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ ($t_{пл}$ = −19,5 °C). Структура их построена из треугольников NO_3^- и пирамид H_3O^+, связанных водородными связями в полимерный каркас (рис. 6.21). Выше температур плавления H_2O и HNO_3 неограниченно смешиваются и образуют азеотроп состава 68 % HNO_3, кипящий при 120,5 °C (1 атм).

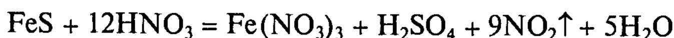
Отличительной особенностью HNO_3 является ее высокая окислительная способность, причем с точки зрения термодинамики HNO_3 может восстанавливаться до соединений с различной степенью окисления (рис. 6.22). Особо сильными окислительными свойствами обладает дымящая HNO_3. Некоторые не-

предельные органические соединения, например терпены (скипидар), при попадании в нее воспламеняются.

Азотная кислота при нагревании легко окисляет многие неметаллы: иод, серу, уголь, фосфор, а на холоде — иодоводород, сероводород и их соли:



$$6HI + 2HNO_3 = 3I_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



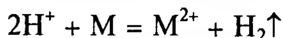
$$FeS + 12HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 9NO_2\uparrow + 5H_2O$$

При взаимодействии азотной кислоты с металлами часто образуется сложная смесь продуктов, состав которой определяется, главным образом, природой металла и концентрацией кислоты. Чем активнее металл и чем более разбавлена кислота, тем сильнее протекает восстановление.

В реальных условиях, когда все реакции восстановления HNO_3 термодинамически разрешены, они контролируются только кинетически и протекают одновременно. В процессе реакции меняется концентрация HNO_3, температура, следовательно, и состав продуктов восстановления HNO_3. Направление процесса по тому или иному пути определяется также трудностью зарождения в растворе газовой фазы и растворимостью газов: N_2, N_2O, NO, NO_2 — в реакционной смеси.

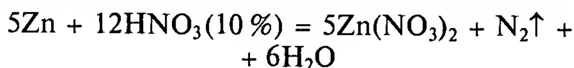
Разбавленная (3—20 %) HNO_3 в зависимости от природы металла может восстанавливаться с выделением плохорастворимых в воде газов: N_2, N_2O, NO, H_2 — либо иона аммония.

Доказано, что при взаимодействии марганца и магния с 10—20 %-й азотной кислотой образуются газовые смеси (H_2, N_2, N_2O, NO), в которых содержится до 80 % водорода. Таким образом, можно сказать, что эти металлы реагируют с разбавленной азотной кислотой преимущественно по реакции:



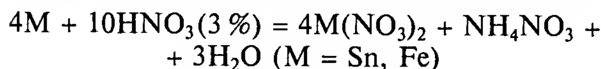
$$2H^+ + M = M^{2+} + H_2\uparrow$$

Другие металлы, например цинк, реагируют преимущественно с образованием N_2O или N_2:



$$5Zn + 12HNO_3(10\,\%) = 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$

В сильноразбавленной (менее 5 %) азотной кислоте происходит полное восстановление нитрат-иона до иона аммония NH_4^+. Реакция протекает медленно — в течение нескольких дней. Ион аммония создает в растворе восстановительную среду, поэтому образуются соли металла в низшей степени окисления (рис. 6.23):



$$4M + 10HNO_3(3\,\%) = 4M(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O \ (M = Sn, Fe)$$

Растворы HNO_3 средней концентрации (20—60%) восстанавливаются металлами по указанным выше кинетическим причинам в основном до NO (см. рис. 6.23):



$$Fe + 4HNO_3(30\,\%) = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$



$$3Hg + 8HNO_3(30\,\%) = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

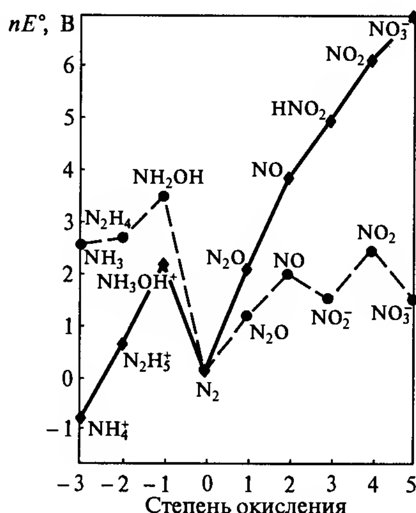


Рис. 6.22. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для азота в кислом pH 0 (сплошная линия) и щелочном pH 14 (пунктирная линия) растворе

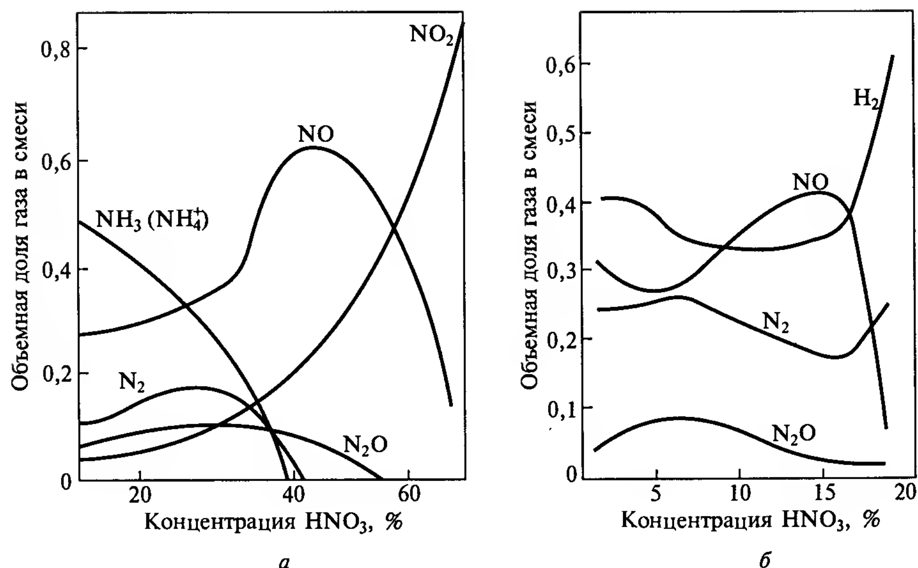
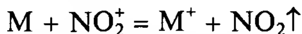


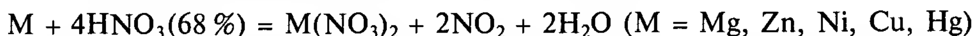
Рис. 6.23. Состав продуктов восстановления азотной кислоты железом (*а*) и магнием (*б*) в зависимости от концентрации HNO_3

В концентрированных (более 60 %) растворах HNO_3 окислителем является катион нитроила NO_2^+, восстанавливающийся до NO_2:



$$M + NO_2^+ = M^+ + NO_2\uparrow$$

Поэтому практически все металлы, реагирующие с концентрированной азотной кислотой, независимо от их активности, восстанавливают ее до диоксида азота:

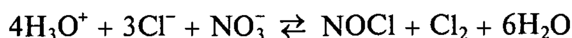


$$M + 4HNO_3(68\ \%) = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O\ (M = Mg,\ Zn,\ Ni,\ Cu,\ Hg)$$

Надо отметить, что на скорость реакции в сильноконцентрированных растворах оказывает существенное влияние активность поверхности и растворимость соли. Некоторые металлы (Fe, Cr, Al) при комнатной температуре пассивируются из-за образования прочной оксидной пленки, другие (Ca, Ba) практически не реагируют из-за крайне низкой растворимости их нитратов в концентрированной HNO_3.

В целом же можно сказать, что азотная кислота в тех или иных условиях реагирует со всеми металлами за исключением шести благородных (Au, Pt, Rh, Ir, Os, Ru).

Высокой окислительной активностью обладают также смеси азотной кислоты с плавиковой и соляной кислотами. Смесь трех объемов соляной и одного объема азотной кислоты («царская водка») способна растворить даже золото и платину. Высокая окислительная активность «царской водки» обусловлена присутствием в ней хлористого нитрозила (о его образовании свидетельствует желто-оранжевая окраска жидкости) и хлора, находящихся в равновесии с исходными веществами:



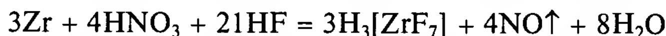
$$4H_3O^+ + 3Cl^- + NO_3^- \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 6H_2O$$

Благодаря высокой концентрации хлорид-ионов в растворе металл связывается в хлоридный комплекс, что также способствует его растворению из-за понижения электродного потенциала ($E°(Pt^{4+}/Pt) > E°([PtCl_6]^{2-}/Pt)$):



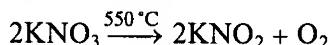
$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

В случае металлов, образующих устойчивые фторидные комплексы (Nb, Ta, Mo, W), вместо «царской водки» используют смесь азотной и плавиковой кислот:



$$3Zr + 4HNO_3 + 21HF = 3H_3[ZrF_7] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Нитраты. Соли, как правило, более устойчивы, чем соответствующие им кислоты, так как энергия кристаллической решетки увеличивается из-за кулоновского взаимодействия. Например, нитраты щелочных и щелочноземельных легких металлов и аммония плавятся без разложения. При более высоких температурах они разлагаются. Традиционно считается, что продуктами их разложения являются соответствующий нитрит и кислород. На самом деле, нитрит реально удается получить при нагревании лишь нитрата калия:

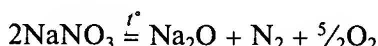


$$2KNO_3 \xrightarrow{550\,°C} 2KNO_2 + O_2$$

Как видно из данных табл. 6.13, нитриты лития и натрия оказываются термически менее устойчивыми, чем нитраты, и не могут быть количественно получены термолизом. При прокаливании $LiNO_3$ образуется оксид. Разложение $NaNO_3$ протекает сразу по двум направлениям:



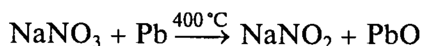
$$2NaNO_3 \overset{t°}{=} 2NaNO_2 + O_2$$



$$2NaNO_3 \overset{t°}{=} Na_2O + N_2 + {}^5\!/_2O_2$$

В зависимости от температуры, при которой ведется процесс, в продуктах реакции могут быть обнаружены пероксид натрия Na_2O_2, оксиды азота.

Количественно нитрит натрия может быть получен при восстановлении нитрата свинцом:



$$NaNO_3 + Pb \xrightarrow{400\,°C} NaNO_2 + PbO$$

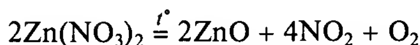
Нитраты металлов 2-й и 3-й группы разлагаются сразу до оксидов, нитриты этих металлов устойчивы при температуре ниже 230 °C.

Таблица 6.13

Температуры плавления и разложения нитратов и нитритов щелочных металлов

M	MNO_3		MNO_2	
	$t_{пл}$, °C	$t_{разл}$, °C	$t_{пл}$, °C	$t_{разл}$, °C
Li	253	470	223	330
Na	310	530	271	320
K	333	530	440	580
Rb	313	550	Нет сведений	Нет сведений
Cs	414	580	То же	То же

Оксиды образуются также при разложении нитратов переходных и постпереходных металлов:



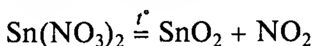
$$2Zn(NO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} 2ZnO + 4NO_2 + O_2$$

за исключением солей ртути и серебра, которые разлагаются до металла:



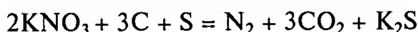
$$2AgNO_3 \xrightarrow{450\,^\circ C} Ag + 2NO_2 + O_2$$

Если нагреванию подвергается нитрат металла в низшей степени окисления, то выделяющийся кислород окисляет его:



$$Sn(NO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} SnO_2 + NO_2$$

В твердом виде все нитраты — сильные окислители, входящие в состав многих пиротехнических смесей. Самая распространенная из них — черный порох — состоит из нитрата калия, серы и угля. Горение пороха может быть представлено уравнением



$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$$

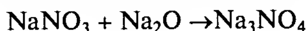
В водных растворах нитраты практически не проявляют окислительных свойств и могут быть восстановлены лишь под действием очень сильных восстановителей, таких как водород в момент выделения*:



$$8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 18H_2O = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3$$

Нитраты аммония, натрия, калия и кальция (их называют селитры) используются в качестве азотсодержащих удобрений. Из них наиболее распространен нитрат аммония, его ежегодное мировое производство превышает 10 млн т. Примерно одна десятая часть этого количества идет на производство взрывчатых веществ. Обращаться с этим веществом необходимо крайне аккуратно, так как при сильном нагревании или в присутствии восстановителей он разлагается со взрывом.

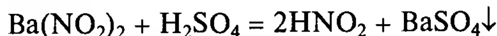
Несмотря на то, что ортоазотная кислота H_3NO_4 не синтезирована, получены ее соли — *ортонитраты*. Синтез проводят сплавлением нитрата натрия и оксида натрия в серебряном тигле при температуре 300 °С в течение семи дней:



$$NaNO_3 + Na_2O \rightarrow Na_3NO_4$$

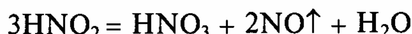
Ортонитрат-ион — это правильный тетраэдр с длиной связи N—O 0,139 нм, большей, чем в ионе NO_3^- (0,121 нм) и других кислородных производных азота.

Азотистая кислота HNO_2 и нитриты. Азотистая кислота в чистом виде не выделена и существует лишь в растворах, которые получают на холоде подкислением растворов ее солей:



$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow$$

Эти растворы имеют голубую окраску, они относительно устойчивы при 0 °С, а при нагревании до комнатной температуры разлагаются:



$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

Азотистая кислота легко диспропорционирует (см. рис. 6.22).

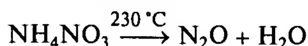
---

* В водном растворе NO_3^- не восстанавливается даже $Na[BH_4]$, см.: *Fanning J. C.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 199. P. 159.

Нитрат аммония. Это вещество представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, очень хорошо растворимые в воде (122 г в 100 г H_2O при 0 °С, 600 г в 100 г H_2O при 80 °С), этаноле (3,8 г в 100 г C_2H_5OH при 20 °С), ацетоне. При 170 °С соль плавится, выше 200 °С разлагается. Твердый нитрат аммония существует в виде полиморфных модификаций, отличающихся типом кристаллической решетки и расположением ионов в ее узлах. Фазовые переходы между отдельными модификациями можно представить в виде схемы:

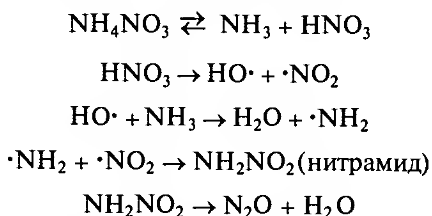


При давлении 11 мм рт. ст. NH_4NO_3 кипит при 210 °С и перегоняется без разложения. При температуре 230 °С он начинает разлагаться на оксид азота(I) и воду:



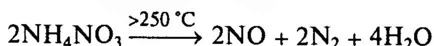
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{230\,°C} N_2O + H_2O$$

Предложенный механизм* этого процесса включает термическую диссоциацию соли, образование нитрамида и его разложение:



$$NH_4NO_3 \rightleftarrows NH_3 + HNO_3$$
$$HNO_3 \rightarrow HO\cdot + \cdot NO_2$$
$$HO\cdot + NH_3 \rightarrow H_2O + \cdot NH_2$$
$$\cdot NH_2 + \cdot NO_2 \rightarrow NH_2NO_2\text{(нитрамид)}$$
$$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

При более сильном нагревании (>250 °С) или в присутствии восстановителей разложение соли происходит со взрывом:



$$2NH_4NO_3 \xrightarrow{>250\,°C} 2NO + 2N_2 + 4H_2O$$

Известны случаи взрывов при транспортировке NH_4NO_3; один из самых мощных произошел в Силезии при разгрузке вагонов, в которых перевозили гранулированный нитрат аммония; при взрыве на химическом заводе в Оппау погибли около тысячи человек.

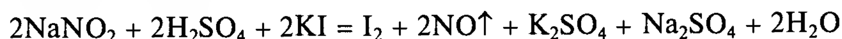
* *Brower K. R., Oxley J. C., Tiwari M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4029.

Азотистая кислота в отличие от азотной не полностью диссоциирует на ионы: $K_a = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ (0 °С), так как содержит всего один концевой атом кислорода, индукционного эффекта которого оказывается недостаточно, чтобы вызвать сильную поляризацию связи Н—О.

Строение молекулы HNO_2 изучено в газовой фазе. Она является плоской подобно HNO_3. Разница заключается в том, что, во-первых, в HNO_2 имеется свободная электронная пара, и, во-вторых, связь N⋯O оказывается более короткой.

Окислительные свойства и прочность HNO_3 и HNO_2 удобно сопоставить с помощью диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления (см. рис. 6.22). Легко заметить, что значение вольт-эквивалента HNO_2 лежит выше прямой, соединя-

ющей значения вольт-эквивалентов NO и HNO_3. Следовательно, ΔG реакции диспропорционирования оказывается меньше нуля, иными словами, HNO_2 является неустойчивой кислотой и стремится диспропорционировать на NO и HNO_3. Кроме того, в разбавленных растворах одинаковой концентрации (0,1 М) HNO_2 оказывается сильным окислителем, по силе превосходящим даже HNO_3. Так, 0,05 М HNO_2, образующаяся при подкислении раствора $NaNO_2$, мгновенно окисляет иодид калия:



$$2NaNO_2 + 2H_2SO_4 + 2KI = I_2 + 2NO\uparrow + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

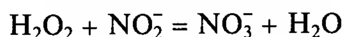
а азотная кислота той же концентрации с KI не реагирует. Это следует и из диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления. Действительно, наклон прямой, соединяющей значения вольт-эквивалентов HNO_2 и NO, оказывается круче, чем в случае пары HNO_3 и NO.

Атом азота в HNO_2 находится в промежуточной степени окисления, поэтому для азотистой кислоты и ее солей характерны не только окислительные, но и восстановительные свойства (табл. 6.14). Так, нитриты обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:



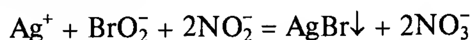
$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

окисляются крепким раствором пероксида водорода:



$$H_2O_2 + NO_2^- = NO_3^- + H_2O$$

Реакция нитрита с подкисленным раствором бромата серебра находит применение в химическом анализе:



$$Ag^+ + BrO_2^- + 2NO_2^- = AgBr\downarrow + 2NO_3^-$$

Другим примером восстановительных свойств HNO_2 является качественная реакция на ион NO_2^- — появление бурого окрашивания при взаимодействии практически бесцветных растворов $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ с подкисленной солью $NaNO_2$.

Таблица 6.14

Свойства HNO_2 и HNO_3

Свойство	HNO_2	HNO_3
100 %-я кислота	Не существует	Бесцветная жидкость; при хранении на свету окрашивается оксидом NO_2
Автоионизация	Не происходит	$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$
Поведение при нагревании	$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$	$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + {}^1\!/_2O_2$
$pK_a = -\lg K_a$	$H^+ + NO_2^- \rightleftarrows HO{-}NO \rightleftarrows HO^- + NO^+$ $pK_a = 3{,}35$ (18 °C)	$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$ $pK_a = -1{,}3$
$KI + H_2SO_4$	Появляется окраска I_2	Не реагирует
$KMnO_4 + H_2SO_4$	Исчезает малиновая окраска	Не реагирует
$Fe^{2+} + H_2SO_4$(разб.)	Появляется бурое окрашивание $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$	Не реагирует

Нитриты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония — бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и плавящиеся без разложения. Их получают, пропуская через щелочь или соду эквимолярную смесь NO и NO_2:



$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

а также при восстановлении твердых нитратов углем или металлами (Pb, Fe).

Нитриты переходных металлов в воде малорастворимы, а при нагревании легко разлагаются. Например, нитрит серебра диспропорционирует уже при слабом нагревании:



$$2AgNO_2 \xrightarrow{40^\circ C} AgNO_3 + Ag + NO\uparrow$$

Благодаря наличию неподеленной электронной пары как на азоте, так и на кислороде, нитрит-ион может координироваться металлом как по азоту, так и по кислороду. Комплексы со связью M—NO_2 называют нитрокомплексами, а со связью M—ONO — нитритокомплексами. Тип координации определяется природой металла, в первую очередь его жесткостью. Поскольку жесткость атома кислорода превосходит жесткость азота, то согласно принципу Пирсона нитрокомплексы образуются преимущественно с мягкими катионами ($K_3[Cu(NO_2)_5]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$).

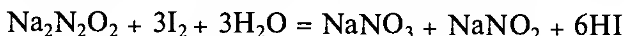
Нитрит натрия находит широкое применение в органическом синтезе (при диазотировании), а также в пищевой промышленности как добавка к колбасным изделиям, придающая им цвет натурального мяса. Необходимо помнить, что нитриты ядовиты.

Азотноватистая (гипоазотистая) кислота $H_2N_2O_2$. Бесцветные кристаллы азотноватистой кислоты $H_2N_2O_2$ образуются при обработке эфирных растворов ее солей хлороводородом. Соли — гипонитриты — получают восстановлением нитритов амальгамой натрия (разд. 2.4) либо алкилнитритов — гидроксиламином:



$$NH_2OH + C_2H_5ONO + 2NaOC_2H_5 = Na_2N_2O_2 + 3C_2H_5OH$$

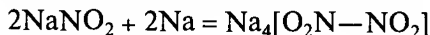
Азотноватистая кислота — слабая ($K_1 = 1{,}3\cdot10^{-7}$, $K_2 = 2{,}5\cdot10^{-12}$) и очень неустойчивая. Она и ее соли проявляют восстановительные свойства, например:



$$Na_2N_2O_2 + 3I_2 + 3H_2O = NaNO_3 + NaNO_2 + 6HI$$

При обезвоживании $H_2N_2O_2$ концентрированной H_2SO_4 образуется оксид азота N_2O, который формально можно рассматривать как ее ангидрид.

Нитроксиловая кислота $H_4N_2O_4$. В свободном виде она неустойчива. Желтый осадок ее натриевой соли — нитроксилата натрия — образуется при восстановлении нитрита раствором металлического натрия в жидком аммиаке:



$$2NaNO_2 + 2Na = Na_4[O_2N{-}NO_2]$$

или при окислении гипонитрита жидким диоксидом азота.

6.7.2. Оксокислоты фосфора

Фосфор по числу типов оксокислот (табл. 6.15) и их солей превосходит любой другой элемент Периодической системы. Некоторые из них имеют молекулярное строение, другие являются полимерами. Во всех кислотах атом фосфора имеет координационное число 4, т.е. находится в центре тетраэдра, образованного как атомами кислорода, так и атомами водорода. Кислоты со

Таблица 6.15

Некоторые кислородные кислоты фосфора

Кислота	Степень окисления фосфора	Структурная формула
Фосфорноватистая (гипофосфористая) H_3PO_2	+1	
Фосфористая H_3PO_3	+3	
Фосфорноватая (гипофосфорная) $H_4P_2O_6$	+4	
Ортофосфорная H_3PO_4	+5	
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	+5	
Тетраметафосфорная $(HPO_3)_4$	+5	
Полиметафосфорная $(HPO_3)_n$	+5	

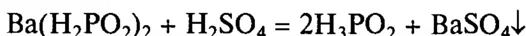
связью Р—Н (фосфорноватистая и фосфористая) являются сильными восстановителями, фосфор проявляет здесь низшие степени окисления. Восстановительные свойства характерны также для соединений со связью Р—Р — гипофосфорной кислоты и ее солей. Высшие кислоты фосфора (фосфорные кислоты) состоят из одного или нескольких фосфор-кислородных тетраэдров PO_4, соединенных друг с другом в цепи и кольца различного размера. В отличие от азотной кислоты в водных растворах они практически не проявляют окислительных свойств.

Рассмотрим низшие оксокислоты, в которых степень окисления фосфора меньше +5. Все они являются сильными восстановителями, так как содержат атомы водорода, непосредственно связанные с атомом фосфора либо связь Р—Р.

Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота H_3PO_2. При диспропорционировании белого фосфора в концентрированной щелочи наряду с фосфином образуется гипофосфит — соль фосфорноватистой кислоты. Вывод о возмож-

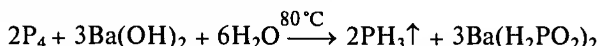
ности протекания диспропорционирования можно сделать на основании диаграммы окислительных состояний фосфора (см. рис. 6.7): точка, соответствующая вольт-эквиваленту белого фосфора, лежит выше линии, соединяющей соответствующие точки для PH_3 и H_3PO_2 (H_3PO_3, H_3PO_4).

Раствор фосфорноватистой кислоты легко получить действием серной кислоты на гипофосфит бария:



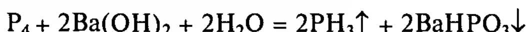
$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_2 + BaSO_4\downarrow$$

Исходную бариевую соль, хорошо растворимую в воде, получают при взаимодействии белого фосфора с гидроксидом бария:



$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \xrightarrow{80\,^\circ C} 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

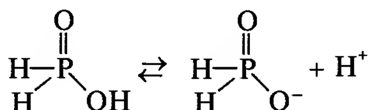
Образовавшийся раствор фильтруют, чтобы отделить примесь нерастворимого фосфита, образующегося в качестве побочного продукта:



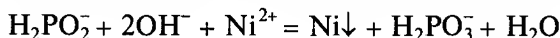
$$P_4 + 2Ba(OH)_2 + 2H_2O = 2PH_3\uparrow + 2BaHPO_3\downarrow$$

Фосфорноватистая кислота хорошо растворима в органических растворителях, поэтому ее экстрагируют из водного раствора эфиром. При испарении эфирной вытяжки H_3PO_2 выделяется в виде бесцветных кристаллов ($t_{пл} = 27\,^\circ C$).

Фосфорноватистая кислота является одноосновной кислотой средней силы ($K_a = 0{,}058$). Несмотря на наличие в молекуле H_3PO_2 трех атомов водорода, она способна диссоциировать лишь с отщеплением одного из них, так как два других связаны непосредственно с атомом фосфора:



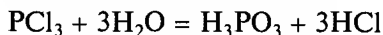
Фосфорноватистая кислота и ее соли являются очень сильными восстановителями ($E^\circ(H_3PO_3/H_3PO_2) = -0{,}59$ В, $E^\circ(HPO_3^{2-}/H_2PO_2^-) = -1{,}65$ В). Все гипофосфиты хорошо растворимы в воде, однако соли переходных металлов практически мгновенно разлагаются из-за протекания окислительно-восстановительной реакции



$$H_2PO_2^- + 2OH^- + Ni^{2+} = Ni\downarrow + H_2PO_3^- + H_2O$$

На этом основано использование гипофосфита натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ в качестве восстановителя при никелировании металлических и неметаллических поверхностей.

Фосфористая кислота H_3PO_3 и ее соли. Фосфористая кислота образуется при взаимодействии трихлорида фосфора с водой:

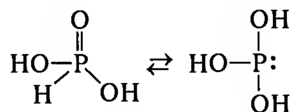


$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

В лаборатории реакцию проводят, добавляя трихлорид фосфора небольшими порциями в воду, охлажденную до 0 °С. В промышленности процесс ведут в газовой фазе при 170 °С.

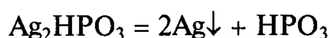
В свободном виде фосфористая кислота представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл} = 74\,^\circ C$, $t_{разл} = 197\,^\circ C$), хорошо растворимые в воде и спирте. В водных растворах она диссоциирует по двум ступеням ($K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$), что соответствует образованию двух рядов солей: средних (фосфитов) Na_2HPO_3 и кислых (гидрофосфитов) NaH_2PO_3.

При взаимодействии трихлорида фосфора с алкоксидами удается получить сложные эфиры $P(OR)_3$, что свидетельствует о существовании таутомерного равновесия:



однако неорганические производные трехосновной таутомерной формы $P(OH)_3$ неизвестны.

Фосфористая кислота является хорошим восстановителем, хотя и менее сильным, чем фосфорноватистая кислота. Об этом свидетельствует факт существования фосфитов переходных металлов, например фосфита серебра Ag_2HPO_3. Однако при незначительном нагревании или при хранении это соединение легко разлагается:



$$Ag_2HPO_3 = 2Ag\downarrow + HPO_3$$

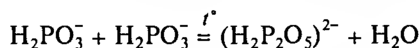
Подобно фосфорноватистой кислоте, H_3PO_3 легко обесцвечивает раствор перманганата калия:



$$5H_3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

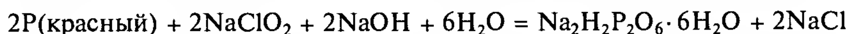
Из сравнения значений электродных потенциалов для пар NO_3^-/HNO_2 (0,94 В) и H_3PO_4/H_3PO_3 (−0,28 В) видно, что фосфористая кислота является более сильным восстановителем, чем азотистая кислота (см. рис. 6.7). Так, HNO_2 в отличие от H_3PO_3 не восстанавливает металлы из их солей.

При нагревании гидрофосфитов происходит реакция конденсации с выделением молекулы воды и образованием пирофосфита — соли *пирофосфористой* кислоты $H_4P_2O_5$:



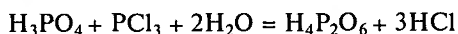
$$H_2PO_3^- + H_2PO_3^- \overset{t^\circ}{=} (H_2P_2O_5)^{2-} + H_2O$$

Известна также *гипофосфорная* (*фосфорноватая*) кислота $H_4P_2O_6$, в анионе которой, построенном при объединении двух тетраэдров PO_4, имеется связь —P—P—. Ее соли — гипофосфаты — образуются при взаимодействии красного фосфора со щелочью в присутствии окислителя (гипохлорита, хлорита, пероксида водорода):



$$2P(\text{красный}) + 2NaClO_2 + 2NaOH + 6H_2O = Na_2H_2P_2O_6\cdot 6H_2O + 2NaCl$$

В свободном виде гипофосфорная кислота $H_4P_2O_6$ ($K_1 \approx K_2 = 10^{-2}$) представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся с разложением при 73°С. Ее получают взаимодействием трихлорида фосфора с ортофосфорной кислотой в присутствии стехиометрического количества воды:

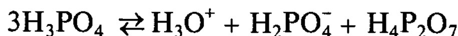


$$H_3PO_4 + PCl_3 + 2H_2O = H_4P_2O_6 + 3HCl$$

либо из натриевой соли путем ионного обмена. В последнем случае кислота образует устойчивый гидрат $H_4P_2O_6\cdot 2H_2O$, который дегидратируют при выдерживании в вакууме над P_4O_{10}.

Ортофосфорная H_3PO_4 и ее соли. Среди оксокислот фосфора наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота H_3PO_4. В кристаллическом виде она построена из молекул $PO(OH)_3$, связанных водородными связями в двухмерные слои. Однако твердую ортофосфорную кислоту получить не так просто: благодаря большому числу водородных связей концентрирование растворов

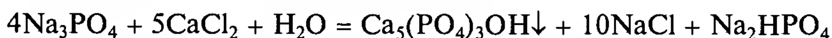
приводит к образованию вязких сиропов, которые кристаллизуются лишь со временем. Расплавы H_3PO_4 также обладают высокой вязкостью и склонны к переохлаждению. Расплавы ортофосфорной кислоты, несмотря на их высокую вязкость, хорошо проводят электрический ток, что объясняется протеканием автопротолиза:



$$3H_3PO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^- + H_4P_2O_7$$

В водных растворах ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням ($K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$), образуя три ряда солей: средние Na_3PO_4 и кислые — гидрофосфаты Na_2HPO_4 и дигидрофосфаты NaH_2PO_4.

Содержание в растворе различных анионных форм зависит от pH раствора (рис. 6.24). Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Для остальных металлов растворимы лишь дигидроортофосфаты, например $Mn(H_2PO_4)_2$. Растворы средних фосфатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию (0,1 М раствор Na_3PO_4 имеет pH 12,7). В этих условиях получить средние фосфаты других металлов не удается — из растворов осаждаются либо основные соли:



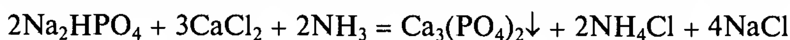
$$4Na_3PO_4 + 5CaCl_2 + H_2O = Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow + 10NaCl + Na_2HPO_4$$

либо гидроксиды или оксиды:

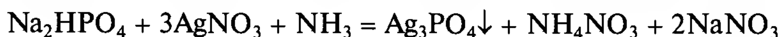


$$2AgNO_3 + 2Na_3PO_4 + H_2O = Ag_2O\downarrow + 2Na_2HPO_4 + 2NaNO_3$$

Для получения средних солей необходимо уменьшить pH. Это достигается использованием раствора гидрофосфата натрия в присутствии аммиака:



$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NaCl$$



$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 + NH_3 = Ag_3PO_4\downarrow + NH_4NO_3 + 2NaNO_3$$

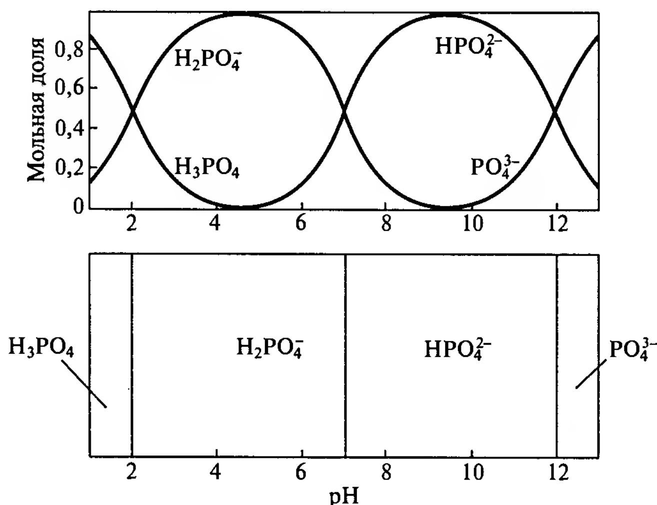


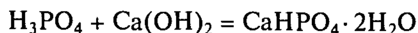
Рис. 6.24. Зависимость концентрации различных анионных форм фосфорной кислоты от pH раствора

Растворы гидроортофосфатов щелочных металлов имеют среднещелочную реакцию. При их взаимодействии с двухзарядными катионами образуются осадки гидроортофосфатов:



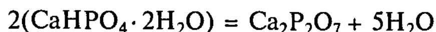
$$Na_2HPO_4 + MCl_2 = MHPO_4\downarrow + 2NaCl \ (M = Mg,\ Ca,\ Sr,\ Ba,\ Mn,\ Pb)$$

Нейтрализация фосфорной кислоты гашеной известью также приводит к осаждению гидрофосфата:



$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$$

В виде мелкодисперсного порошка он используется как мягкий абразивный материал, входящий в состав зубных паст. При нагревании до 130 °C гидрофосфат теряет кристаллизационную воду, а при 430 °C превращается в пирофосфат:



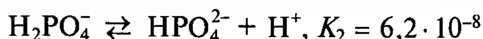
$$2(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = Ca_2P_2O_7 + 5H_2O$$

В кипящей воде он гидролизуется до гидроксиапатита и ортофосфорной кислоты:



$$40(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = 8Ca_5(PO_4)_3OH + 16H_3PO_4 + 72H_2O$$

Дигидроортофосфаты щелочных металлов дают слабокислые растворы, так как константа диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени:



$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+,\ K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

превосходит константу гидролиза:



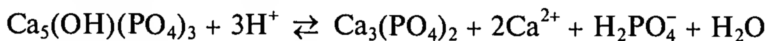
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-,\ K_{гидр} = K_w/K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$$

Натриевые, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты являются высокоэффективными удобрениями, легко усваиваемыми растениями. В промышленных масштабах дигидроортофосфат кальция (двойной преципитат) получают действием на апатиты концентрированной ортофосфорной кислоты:



$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$$

Фосфаты в биологии. Фосфаты играют важную роль в биологических системах. Растворимые фосфаты (гидро- и дигидрофосфаты калия) формируют биологическую буферную систему, ответственную (вместе с белковыми буферными системами) за постоянство pH внутриклеточной жидкости. Труднорастворимые кальциевые соли: гидроксоапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ (произведение растворимости $1{,}6 \cdot 10^{-58}$) и карбонатоапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$ — составляют минеральную основу костной ткани. В организме человека происходит постепенное растворение гидроксоапатита, так как существует равновесие между растворимыми и нерастворимыми фосфатами:



$$Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 2Ca^{2+} + H_2PO_4^- + H_2O$$

В среднем каждые семь лет костная ткань полностью обновляется.

Нерастворимые фосфаты, а также оксалаты, ураты (соли мочевой кислоты), карбонаты являются основой мочевых камней в почках и мочевыводящих путях. Образуются они при нарушении в организме обмена веществ, и особенно водно-солевого обмена и кислотно-основного равновесия.

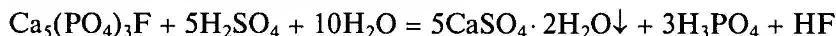
Таблица 6.16

Реакции фосфитов и фосфатов в водных растворах

Реагент	Na_2HPO_3	Na_2HPO_4
Раствор $BaCl_2$	Белый осадок $BaHPO_3$	Белый осадок $BaHPO_4$
Раствор $AgNO_3$	Образуется белый осадок Ag_2HPO_3, который постепенно чернеет в результате выделения металлического серебра	Образуется желтый осадок Ag_3PO_4, который растворяется в избытке HNO_3 или в избытке NH_3
Подкисленный раствор $KMnO_4$	При нагревании исчезает фиолетовая окраска, в растворе образуются ионы HPO_4^{2-}	Не реагирует
H_2SO_4(конц.)	При нагревании выделяется SO_2, в растворе образуется H_3PO_4	Не реагирует
$Zn + H_2SO_4$(разб.)	Выделяется PH_3	Не реагирует
$NaOH$(конц.)	Выделяется H_2, в растворе образуются ионы PO_4^{3-}	Не реагирует

В водных растворах фосфаты не вступают в окислительно-восстановительные реакции. Это позволяет отличить их от фосфитов — солей фосфористой кислоты. Реакции, характеризующие поведение фосфитов и ортофосфатов в водных растворах, приведены в табл. 6.16.

Ортофосфорную кислоту, идущую на производство минеральных удобрений, получают при переработке апатитов:



$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 3H_3PO_4 + HF$$

Более чистую кислоту, расходуемую на получение пищевых фосфатов, получают гидратацией фосфорного ангидрида. Такую кислоту называют «термической».

Аналитическим реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит «молибденовая жидкость» — раствор молибдата аммония, подкисленный 5 М азотной кислотой. В присутствии ортофосфатов она дает желтый осадок гетерополисоединения $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$.

Конденсированные полифосфорные кислоты. При повышении концентрации P_4O_{10} в системе $H_2O—P_4O_{10}$ или при нагревании ортофосфорной кислоты тетраэдрические ионы PO_4^{3-} конденсируются — соединяются общими вершинами, образуя полифосфорные кислоты линейного или циклического строения (рис. 6.25).

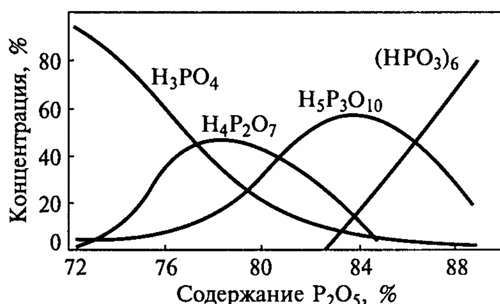
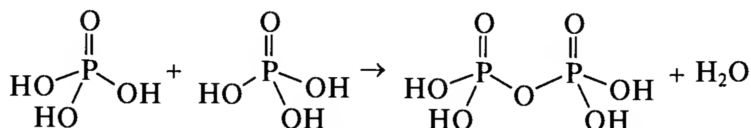


Рис. 6.25. Зависимость концентрации фосфорных кислот от содержания P_2O_5 в системе $P_2O_5—H_2O$

Общая формула линейных полифосфорных кислот $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, где $1 < n < \infty$. Первый простейший представитель — *пирофосфорная* кислота $H_4P_2O_7$ — состоит из двух тетраэдров PO_4, соеди-

ненных общей вершиной. Она может быть получена дегидратацией H_3PO_4 при 210—310 °С:



В разбавленных растворах пирофосфорная кислота оказывается более сильной, чем H_3PO_4: $K_1 = 0,1$; $K_2 = 1,1\cdot10^{-2}$; $K_3 = 2,9\cdot10^{-7}$; $K_4 = 3,6\cdot10^{-9}$, а связи —Р—О—Р— кинетически устойчивы по отношению к гидролитическому распаду. Поскольку значения первой и второй констант диссоциации пирофосфорной кислоты близки, она образует три ряда солей: средние $M_4P_2O_7$ и кислые $M_3HP_2O_7$, $M_2H_2P_2O_7$.

При нагревании $H_4P_2O_7$ происходит дальнейшая конденсация. В конце концов по мере увеличения длины цепей отношение $(3n + 1)/n$ достигает 3, и образуется *полиметафосфорная* кислота, представляющая собой линейный полимер $(HPO_3)_n$. Ее отличают от других фосфорных кислот благодаря способности свертывать белок.

Метафосфаты устойчивы в водных растворах, но могут быть превращены в ортофосфаты при нагревании с оксидами или карбонатами:



$$Ca(PO_3)_2 + 2CaO \overset{t^\circ}{=} Ca_3(PO_4)_2$$

Циклические метафосфорные кислоты. Имеют общую формулу $(HPO_3)_n$, где $n = 3—8$. Образование цикла можно представить как первую стадию гидратации P_4O_{10} (рис. 6.26), когда внутренние связи —Р—О—Р— разрываются и из них образуются четыре связи —Р—ОН—.

Соли конденсированных фосфорных кислот имеют большое значение. Например, гидролиз аденозинтрифосфатов (АТФ) — органических эфиров триметафосфорной кислоты — основной источник энергии мышечного движения. Линейные и циклические полифосфаты используются как фосфорсодержащие минеральные удобрения, в производстве стекла и моющих средств, служат для умягчения воды, очистки металлических поверхностей, входят в состав зубных паст, цементов, являются замедлителями горения.

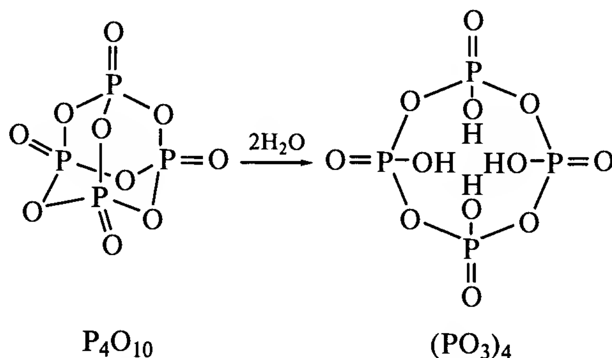


Рис. 6.26. Схема образования циклической тетраметафосфорной кислоты из P_4O_{10}

Таблица 6.17

Качественные реакции на орто-, пиро- и полиметафосфаты

Реагент	Na_2HPO_4	$Na_2H_2P_2O_7$	$(NaPO_3)_n$
$AgNO_3$	Желтый осадок Ag_3PO_4	Белый кристаллический осадок $Ag_4P_2O_7$	Белый студенистый осадок $AgPO_3$
$Zn(CH_3COO)_2$	Не реагирует	Белый осадок $Zn_2P_2O_7$	Не реагирует
$BaCl_2 + HCl(10\%)$	Не реагирует	Не реагирует	Белый осадок $Ba(PO_3)_2$
$(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$	Желтый осадок $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$	Не реагирует	Не реагирует
Раствор белка	Не реагирует	Не реагирует	Свертывание белка

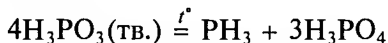
Качественные реакции на различные фосфаты приведены в табл. 6.17.

Сопоставление свойств различных фосфорных кислот. В ряду H_3PO_4—H_3PO_3—H_3PO_2 сила кислот возрастает (значения $pK_1 = -\lg K_1$ уменьшаются), поскольку индукционный эффект концевого атома кислорода в H_3PO_4 распространяется на три, а в H_3PO_2 — на одну гидроксильную группу. По мере уменьшения степени окисления атома фосфора в том же ряду увеличивается склонность к распаду и растут восстановительные свойства (см. рис. 6.7). Например, H_3PO_2 легко разлагается при температуре 50 °С:



$$3H_3PO_2 \overset{t^\circ}{=} PH_3 + 2H_3PO_3$$

H_3PO_3 — при нагревании до 200 °С:



$$4H_3PO_3(\text{тв.}) \overset{t^\circ}{=} PH_3 + 3H_3PO_4$$

а полиметафосфорная кислота плавится без разложения.

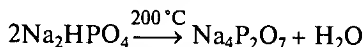
6.7.3. Оксосоединения мышьяка, сурьмы и висмута

Соединения Э(III). В ряду As—Sb—Bi с ростом радиуса атома уменьшаются кислотные и возрастают основные свойства гидроксидов $Э(OH)_3$: мышьяковистая кислота H_3AsO_3 проявляет кислотные свойства, гидроксид сурьмы(III) амфотерен, а гидроксид висмута(III) является основанием. Строго говоря, гидроксид состава $Э(OH)_3$ в твердом виде известен лишь для висмута, в случае сурьмы удается выделить лишь гидратированный оксид с переменным содержанием воды $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$, в то время как H_3AsO_3 существует лишь в водных растворах — при растворении As_2O_3 в воде.

Спектральными методами доказано, что молекулы мышьяковистой кислоты в растворе имеют форму пирамиды $As(OH)_3$. Это согласуется с наличием у атома мышьяка неподеленной электронной пары. В растворе мышьяковистой кислоты в малых концентрациях присутствуют также анионы $[As(OH)_2O]^-$, $[As(OH)O_2]^{2-}$ и $[AsO_3]^{3-}$, что свидетельствует о ее частичной диссоциации. Отсутствие концевых атомов кислорода объясняет то, что она является слабой

Разнообразие фосфатов натрия. В настоящее время известно несколько десятков различных фосфатов натрия (рис. 6.27), многие из которых находят применение в народном хозяйстве. Средний ортофосфат натрия используется вместо щелочи при омылении жиров, он входит в состав средств для удаления краски и обоев.

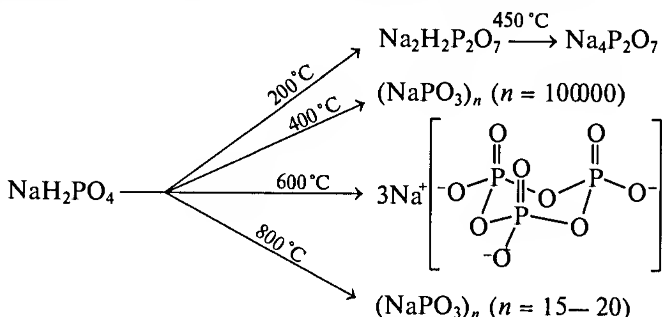
Гидроортофосфат Na_2HPO_4 при нагревании превращается в пирофосфат:



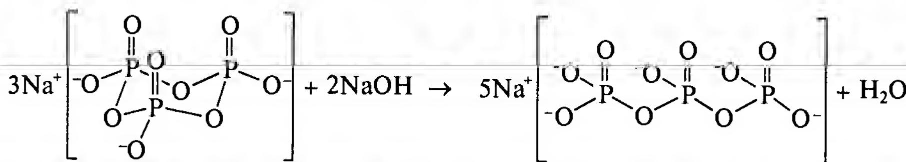
$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow{200\,°C} Na_4P_2O_7 + H_2O$$

который входит в состав некоторых моющих средств.

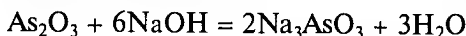
Дигидроортофосфат натрия NaH_2PO_4 при нагревании в зависимости от температуры разлагается с образованием различных продуктов:



При температуре 200 °С NaH_2PO_4 превращается в дигидропирофосфат, используемый в хлебопекарной и кондитерской промышленности: углекислый газ, образующийся при его взаимодействии с пищевой содой, делает тесто более рыхлым. Продуктами разложения NaH_2PO_4 при более высокой температуре являются различные метафосфаты. При температуре 400 °С образуется полимер, практически нерастворимый в воде, его иногда называют «нерастворимый метафосфат» или соль Маддрелля. Это прекрасный абразивный материал, используемый вместо $CaHPO_4$ в некоторых типах зубных паст. Циклический триметафосфат $(NaPO_3)_3$, образующийся при температуре 600 °С, используется в пищевой промышленности при производстве воздушной кукурузы (поп-корна). Введение этого соединения стабилизирует волокна за счет частичной этерификации гидроксильных групп целлюлозы, позволяет им сохранять форму. Однако основная масса циклического триметафосфата идет на производство линейного триметафосфата $Na_5P_3O_{10}$, входящего в состав большинства моющих средств:



кислотой ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$). Ее соли — арсениты — образуются при взаимодействии мышьяковистого ангидрида с щелочами:

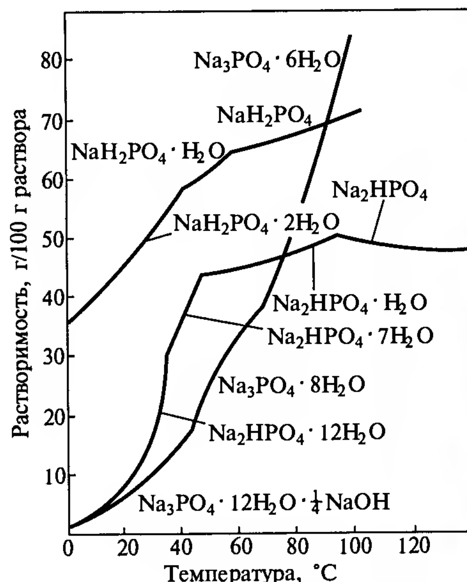


$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

Растворимы в воде лишь арсениты щелочных металлов.

Мета-форма мышьяковистой кислоты $HAsO_2$ также не выделена, хотя ее производные — метаарсениты (например $NaAsO_2$) — хорошо известны. В твер-

Рис. 6.27. Зависимость растворимости фосфатов натрия от температуры



Его получают также нагреванием смеси дигидро- и гидрофосфатов при 400 °C:



$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 = Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Добавка $Na_5P_3O_{10}$ повышает эффективность действия поверхностно-активных веществ, в течение длительного времени поддерживает слабощелочную среду, которая не вызывает раздражения кожи; благодаря высокому заряду аниона связывает загрязнения и переводит их в раствор. Ежегодное мировое производство линейного триметафосфата превышает миллион тонн.

При температуре выше 700 °C NaH_2PO_4 превращается в расплав, при охлаждении которого образуется растворимая в воде прозрачная стекловидная масса, состоящая из линейных метафосфатов с длиной цепи 15—20. Ее также называют «гексаметафосфатом», так как ранее считалось, что она состоит из циклических гексамеров $(NaPO_3)_6$. Растворимый метафосфат используют как средство для умягчения воды и удаления накипи.

Все метафосфаты при сплавлении с солями или оксидами переходных металлов образуют окрашенные стекла — «перлы»:



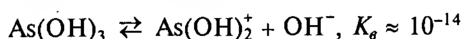
$$2NaPO_3 + 2NiSO_4 = 2NaNiPO_4 + 2SO_2 + O_2$$

Их окраска зависит от природы металла: медь образует синие стекла, никель — зеленые. Раньше этим пользовались в анализе*.

* *Toy A.D.F., Walsh E.D.N.* Phosphorus Chemistry in Everyday Life. — Washington: American Chemical Society, 1987.

дом виде они полимерны и состоят из пирамид AsO_3, связанных через атомы кислорода в цепи.

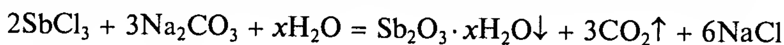
Мышьяковистая кислота проявляет слабоамфотерные свойства, но они для нее не характерны, так как константа основности:



$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + OH^-, \ K_в \approx 10^{-14}$$

на пять порядков меньше константы кислотности. Мышьяковистый ангидрид проявляет основные свойства лишь в олеуме. В олеуме As_2O_3 растворяется с образованием неустойчивых ковалентных соединений ($As_2O_2SO_4$, $As_2O(SO_4)_2$, $As_2(SO_4)_3$), в которых атомы мышьяка связаны друг с другом кислородом и мостиковыми сульфатными группами*.

Гидратированный оксид сурьмы(III) Sb_2O_3 образуется в виде белого осадка при действии на раствор трихлорида сурьмы содой или щелочью:



$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + xH_2O = Sb_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

Структура его неизвестна.

Соединения сурьмы(III) являются ковалентными, и ее соли могут быть получены лишь в неводной среде. Так, сульфат $Sb_2(SO_4)_3$ образуется при взаимодействии сурьмы с олеумом:



$$2Sb + 6H_2S_2O_7 = Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2SO_4 + 3SO_2\uparrow$$

Аналогично, используя азотный ангидрид, удается получить нитрат $Sb(NO_3)_3$. В водном растворе обе соли мгновенно гидролизуются, образуя смесь различных оксо- и гидроксоформ, например $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$, $Sb_4O_5(OH)(NO_3)$, $Sb_6O_7(SO_4)_2$. Все они являются полимерами, состоящими из пирамид SbO_3, связанных друг с другом мостиковыми кислородами, и содержащими мостиковые нитратные или сульфатные группы**. Раньше, когда их строение не было известно, эти соединения условно называли солями антимонила SbO^+, так как их стехиометрический состав примерно соответствовал соотношению Sb : O = 1 : 1. Например, $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$ можно условно записать в виде $(SbO)_2(OH)(NO_3)$. Составу соли антимонила полностью соответствуют лишь оксогалогениды, например оксохлорид SbOCl (хлорид антимонила), выделяющийся в виде белого осадка при разбавлении водой раствора трихлорида сурьмы в соляной кислоте. Однако и это соединение реально не содержит ионов SbO^+, оно имеет слоистую структуру, в которой атомы хлора служат мостиками, связывающими слои, содержащие атомы сурьмы (рис. 6.28).

Оксид сурьмы(III) растворяется также в щелочах с образованием неустойчивых бесцветных растворов, содержащих, по-видимому, тетрагидроксоантимонит-ионы $[Sb(OH)_4]^-$. При испарении они распадаются на исходные вещества.

Гидроксид висмута $Bi(OH)_3$ является основанием. Он образуется в виде белого осадка при действии щелочи или соды на соли висмута(III). Осадок имеет переменный состав, который, скорее всего, соответствует мета-форме BiOOH. Строение его неизвестно. При нагревании гидроксид легко теряет воду, превращаясь в оксид.

Соли висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Bi_2(SO_4)_3$, $BiPO_4$ могут быть получены как растворением металла в кислотах-окислителях (азотной, серной), так и при нейтрализации оксида или гидроксида. При попадании в воду они легко превращаются в оксосоли, поэтому их растворяют не в воде, а в растворах соответствующих кислот. Ион $[Bi(H_2O)_9]^{3+}$ (см. рис. 6.1) устойчив лишь в сильнокислых средах. Уже при pH 2—4 он гидролизуется, превращаясь в шестиядерный катион $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$:



$$6Bi^{3+} + 8H_2O = [Bi_6O_4(OH)_4]^{6+} + 12H^+$$

* *Mercier R., Douglade J.* // Acta Crystallogr. 1977. V. 430. P. 199.

** *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — С. 665.

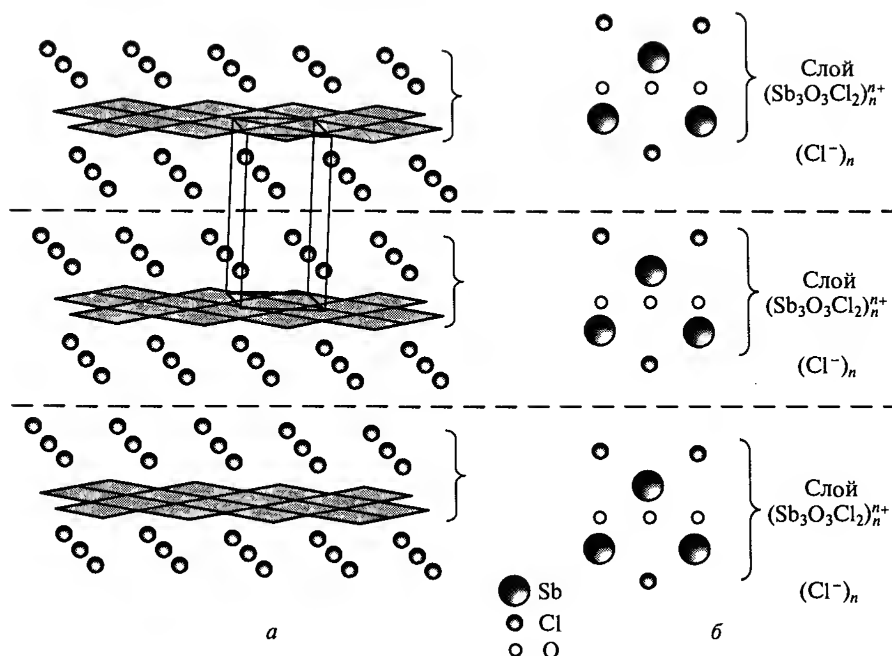


Рис. 6.28. Строение молекулы хлорида антимонила SbOCl:
а — пространственное строение; *б* — проекция

Его соли получены в твердом виде с различными анионами: нитратом $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$*, перхлоратом $[Bi_6O_4(OH)_4](ClO_4)_6 \cdot 7H_2O$.

Ион $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ имеет высокую симметрию. Атомы висмута, расположенные в вершинах октаэдра, связаны друг с другом оксо- и гидроксомостиками (рис. 6.29).

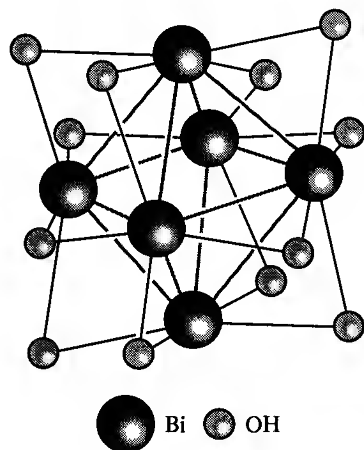


Рис. 6.29. Строение $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$

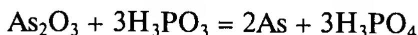
При сплавлении оксида висмута(III) с оксидами некоторых металлов образуются висмутиты M_3BiO_3, M_5BiO_4, что свидетельствует о слабом амфотерном характере гидроксида висмута(III). В водном растворе висмутиты нацело гидролизуются до $Bi(OH)_3$. Растворением Bi_2O_3 или $Bi(OH)_3$ в концентрированных щелочах получены гидроксокомплексы, например комплекс $Na_6[Bi_2O_2(OH)_6](OH)_2 \cdot H_2O$, который раньше условно записывали в виде $Na_3[Bi(OH)_6] \cdot H_2O$. В действительности, анионы этого соединения представляют собой димеры с мостиковыми оксогруппами, КЧ висмута равно 5**.

Окислительно-восстановительные свойства оксосоединений пниктогенов удобно сопоставить с

* Раньше считали $BiONO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$.

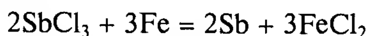
** *Hinz-Hübher D.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 1811.

помощью диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления (см. рис. 6.7). В целом для оксосоединений As(III), Sb(III), Bi(III) окислительные свойства не характерны, однако при движении вниз по группе они медленно возрастают. Например, мышьяковистый ангидрид в водном растворе окисляет фосфористую кислоту:



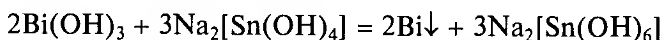
$$As_2O_3 + 3H_3PO_3 = 2As + 3H_3PO_4$$

соли сурьмы(III) — железо:



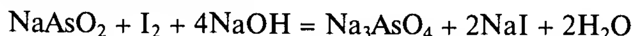
$$2SbCl_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeCl_2$$

гидроксид висмута — соединения олова(II):



$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

Восстановительные свойства характерны в основном для As(III) и Sb(III). Так, арсениты могут быть окислены иодом в арсенаты — это используется при их иодометрическом определении:



$$NaAsO_2 + I_2 + 4NaOH = Na_3AsO_4 + 2NaI + 2H_2O$$

а растворы гидроксоантимонитов ионами серебра — в гидроксоантимонаты:



$$[Sb(OH)_4]^- + 2Ag^+ + 2OH^- = [Sb(OH)_6]^- + 2Ag\downarrow$$

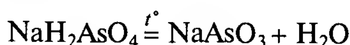
Соединения Э(V). Высшие гидроксиды мышьяка, сурьмы и висмута являются кислотами, однако в свободном виде из них известна лишь мышьяковая кислота H_3AsO_4. Она образуется при растворении As_2O_5 в воде, однако чаще ее получают окислением мышьяковистого ангидрида концентрированной азотной кислотой:



$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$$

Из раствора она кристаллизуется в виде гидрата $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$, который при осторожном нагревании обезвоживается. Мышьяковая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. По строению и кислотным свойствам она напоминает ортофосфорную кислоту H_3PO_4, хотя несколько уступает ей по силе: $K_1 = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3{,}2 \cdot 10^{-12}$ (25 °С). Подобно H_3PO_4 она образует три ряда солей (Na_3AsO_4, Na_2HAsO_4, NaH_2AsO_4), которые часто изоморфны соответствующим фосфатам. Так, ионы серебра из нейтральных или слабощелочных растворов осаждают арсенат Ag_3AsO_4, однако в отличие от фосфата он имеет коричневую окраску. Эта реакция является качественной на арсенат-ион.

Кислые соли при нагревании отщепляют воду, превращаясь в метаарсенаты:



$$NaH_2AsO_4 \overset{t^\circ}{=} NaAsO_3 + H_2O$$

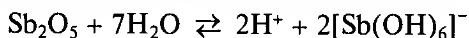
Метаарсенат-ион имеет либо полимерное $(NaAsO_3)_n$, либо циклическое $(NaAsO_3)_3$ строение аналогично метафосфату.

Арсенаты щелочных металлов удобно получать окислением мышьяка, мышьяковистого ангидрида либо арсенита хлоратом или пероксидом в расплавленной щелочи:



$$As_2O_3 + 2Na_2O_2 + 2NaOH = 2Na_3AsO_4 + H_2O$$

Сурьмяной кислотой иногда называют ее ангидрид Sb_2O_5, который во влажном состоянии в незначительной степени диссоциирует:

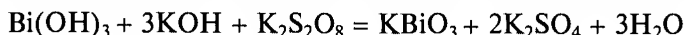


$$Sb_2O_5 + 7H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 2[Sb(OH)_6]^-$$

Растворением Sb_2O_5 в щелочи получают *антимонаты*. В водных растворах они существуют в форме ионов $[Sb(OH)_6]^-$, которые в слабощелочной среде конденсируются в сложные многоядерные оксогидроксокомплексы, например $[Sb_8O_{12}(OH)_{20}]^{4-}$*.

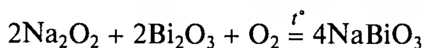
При сплавлении Sb_2O_5 с оксидами металлов получаются соли как мета- ($NaSbO_3$), так и орто-формы ($AlSbO_4$). В них не содержатся отдельные антимонат-ионы, атомы сурьмы находятся в центре октаэдров SbO_6, соединенных друг с другом через атомы кислорода в цепи и слои.

Висмутовая кислота $HBiO_3$ неизвестна. Ее соли — *висмутаты* — можно получить окислением оксида или гидроксида висмута в щелочном растворе:



$$Bi(OH)_3 + 3KOH + K_2S_2O_8 = KBiO_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

либо сплавлением оксида с пероксидом натрия в атмосфере кислорода:



$$2Na_2O_2 + 2Bi_2O_3 + O_2 \overset{t^\circ}{=} 4NaBiO_3$$

В ряду As(V) — Sb(V) — Bi(V) окислительные свойства соединений возрастают. Особенно сильными окислителями являются висмутаты ($E(BiO_3^-/Bi^{3+}) \approx 2{,}03$ В):



$$3NaBiO_3 + 2NH_4Cl + H_2O = 2NaCl + 3Bi(OH)_3 + N_2\uparrow + NaOH$$

С их помощью можно окислить ион Mn^{2+} до перманганата:

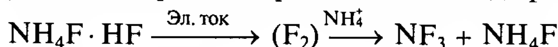


$$5KBiO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 14HNO_3 = 2KMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 3KNO_3 + 7H_2O$$

6.8. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

Тригалогениды пниктогенов. Все галогениды азота, за исключением трифторида, являются неустойчивыми и разлагаются со взрывом.

Трифторид NF_3 (бесцветный газ, $t_{кип} = -129\,°C$) получают фторированием аммиака (разд. 6.4) или электролизом расплавленного дифторида аммония:



$$NH_4F\cdot HF \xrightarrow{\text{Эл. ток}} (F_2) \xrightarrow{NH_4^+} NF_3 + NH_4F$$

Трифторид NF_3 нерастворим в воде и с ней не взаимодействует. Синтез NCl_3 и NI_3 описан в подразд. 6.5.2.

Тригалогениды остальных пниктогенов получают взаимодействием простых веществ при недостатке галогена, например:



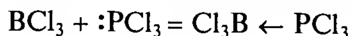
$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

Таким способом невозможно получить PF_3. Его синтезируют, действуя парами трибромида фосфора на безводный фторид цинка. Темно-красные кристаллы трииодида фосфора PI_3 ($t_{пл} = 61\,°C$) получают при избытке иода, чтобы избежать образования низшего галогенида.

---

* *Nakano H., Ozawa Y., Yagasaki A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12007.

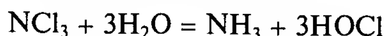
Трихлориды фосфора ($t_{пл}$ = –94 °C, $t_{кип}$ = 76 °C) и мышьяка ($t_{пл}$ = –16 °C, $t_{кип}$ = 130 °C) представляют собой бесцветные жидкости, а сурьмы ($t_{пл}$ = 73 °C, $t_{кип}$ = 223 °C) и висмута ($t_{пл}$ = 233 °C, $t_{кип}$ = 439 °C) — блестящие бесцветные кристаллы. Их молекулы имеют форму тригональной пирамиды с неподеленной электронной парой на атоме пниктогена, что обусловливает их донорные свойства:



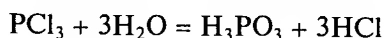
$$BCl_3 + :PCl_3 = Cl_3B \leftarrow PCl_3$$

Соединения $BiГ_3$ имеют слоистые решетки.

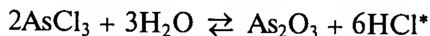
Все тригалогениды легко гидролизуются водой:



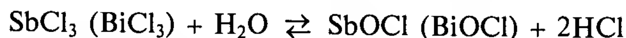
$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$$



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$



$$2AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 6HCl^*$$



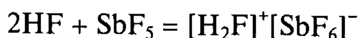
$$SbCl_3\ (BiCl_3) + H_2O \rightleftarrows SbOCl\ (BiOCl) + 2HCl$$

Скорость гидролиза и глубина его протекания изменяются следующим образом: I < Br < Cl > F, N < P > As < Sb > Bi. Из хлоридов больше всего подвержен гидролизу PCl_3; взаимодействие с водой $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$ протекает обратимо, и равновесие может быть смещено влево добавлением концентрированной соляной кислоты. Именно так и поступают при приготовлении водных растворов хлоридов сурьмы и висмута.

Разный состав продуктов гидролиза трихлоридов азота и фосфора объясняется различной полярностью связей N—Cl и P—Cl: электроотрицательность уменьшается в ряду N > Cl > P. Это приводит к тому, что молекула воды в NCl_3 атакует атом хлора, а в PCl_3 — атом фосфора. Гидролиз галогенидов сурьмы и висмута останавливается на стадии оксосолей, что согласуется с ростом основных свойств при движении вниз по группе.

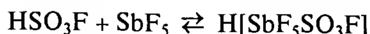
Высшие галогениды пниктогенов. Пентагалогениды известны для всех пниктогенов кроме азота. Фосфор и сурьма образуют фторид, хлорид и бромид, мышьяк — фторид и хлорид, а из соединений висмута получен лишь фторид.

Высшие фториды фосфора и мышьяка имеют молекулярное строение и при комнатной температуре являются газами. SbF_5 — вязкая жидкость, состоящая из макромолекул, которые при кристаллизации ($t_{пл}$ = 8,3 °C) превращаются в тетрамеры (рис. 6.30). BiF_5 представляет собой полимер (рис. 6.31). Пентафториды — мощные фторирующие и окисляющие реагенты. Они являются сильнейшими акцепторами протонов (кислотами Бренстеда), что используется для повышения кислотности HF:

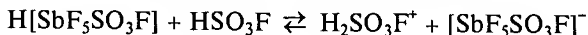


$$2HF + SbF_5 = [H_2F]^+[SbF_6]^-$$

Раствор SbF_5 во фторсульфоновой кислоте HSO_3F называют «магической кислотой» из-за ее способности депротонировать углеводороды. По кислотности она превосходит серную в 10^{12} раз. В «магической кислоте» существуют сложные равновесия, например:



$$HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows H[SbF_5SO_3F]$$



$$H[SbF_5SO_3F] + HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [SbF_5SO_3F]^-$$

---

* Данная реакция обратимая: при кипячении суспензии As_2O_3 в концентрированной HCl из раствора улетучивается $AsCl_3$.

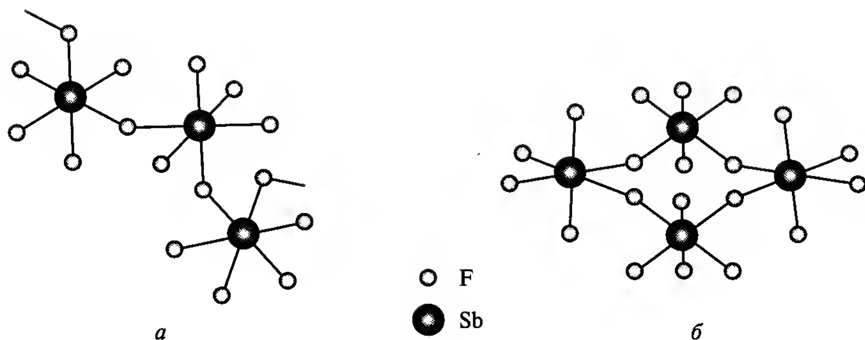
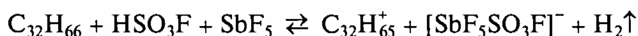


Рис. 6.30. Строение молекулы SbF_5 в жидком (*а*) и твердом (*б*) состоянии

В ней легко растворяется даже парафиновая свеча:



$$C_{32}H_{66} + HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows C_{32}H_{65}^+ + [SbF_5SO_3F]^- + H_2\uparrow$$

В «магической кислоте» поляризуются даже неполярные соединения: галогены, сера. Растворы серы в «магической кислоте» имеют ярко-синию окраску благодаря образованию катионов S_8^{2+}.

Пентагалогениды получают прямым синтезом в избытке галогена или галогенированием тригалогенидов.

Наибольшее практическое значение имеет пентахлорид фосфора PCl_5 — бесцветные кристаллы с резким запахом, возгоняющиеся при нагревании до 157 °С. На воздухе он дымит, так как его пары легко гидролизуются водой. PCl_5 используется в органической химии как хлорирующий агент.

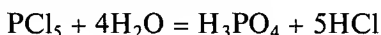
В пара́х пентагалогенидов существуют молекулы $ЭX_5$, имеющие форму тригональной бипирамиды (рис. 6.32, *а*). В твердом виде хлорид и бромид фосфора построены из ионов: PCl_5 — из PCl_4^+ и PCl_6^- (рис. 6.32, *б*), PBr_5 — из PBr_4^+ и Br^-, а пентахлорид сурьмы состоит из димеров Sb_2Cl_{10}, в которых атомы сурьмы связаны друг с другом двумя хлоридными мостиками.

При нагревании $ЭX_5$ диссоциируют:

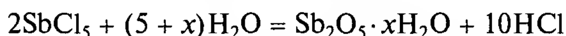


$$ЭX_5 \overset{t^\circ}{=} ЭX_3 + X_2$$

а в воде легко гидролизуются:

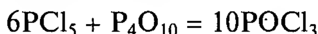


$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$



$$2SbCl_5 + (5 + x)H_2O = Sb_2O_5 \cdot xH_2O + 10HCl$$

Пентагалогениды фосфора при незначительном нагревании реагируют с фосфорным ангидридом, образуя оксогалогениды:



$$6PCl_5 + P_4O_{10} = 10POCl_3$$

Оксотрихлорид фосфора $POCl_3$ — бесцветная жидкость ($t_{пл} = 1$ °С, $t_{кип} = 105$ °С), является хорошим полярным растворителем. При попадании в воду он медленно гидролизуется, превращаясь в ортофосфорную кислоту.

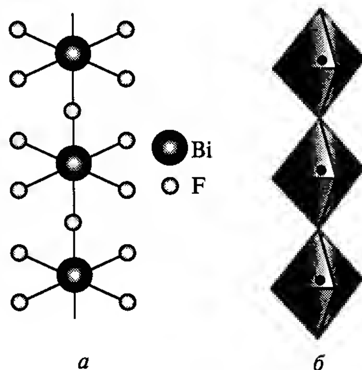


Рис. 6.31. Строение молекулы BiF_5: *а* — фрагмент полимерной цепи; *б* — атомы висмута находятся в центре октаэдров

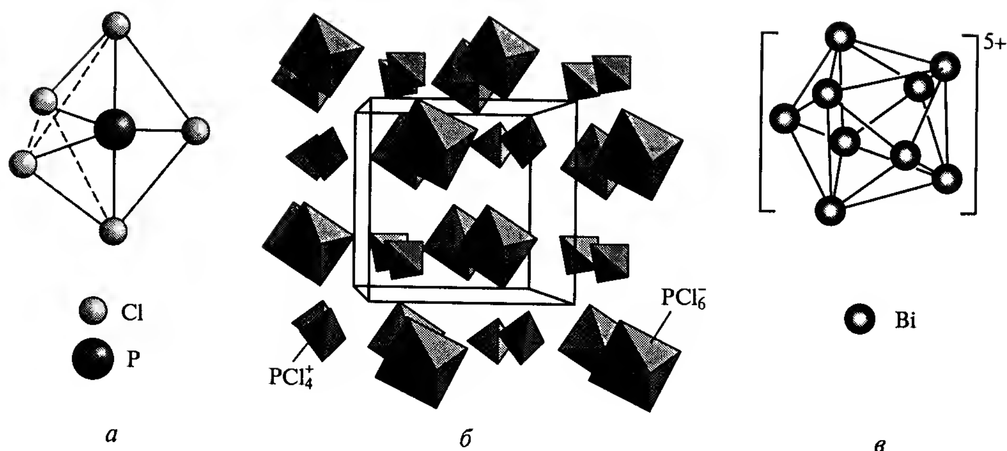


Рис. 6.32. Строение молекулы PCl_5 в газовой фазе (*а*); кристалла PCl_5 (*б*); иона $[Bi_9]^{5+}$ (*в*)

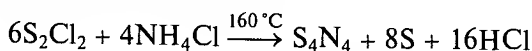
Тиохлорид $PSCl_3$ ($t_{пл} = -35\,°C$, $t_{кип} = 125\,°C$) получают окислением трихлорида серой в присутствии безводного хлорида алюминия.

Низшие галогениды $Э_2X_4$ известны для фосфора, мышьяка и сурьмы. Из них подробно изучен лишь иодид фосфора P_2I_4 — светло-красные игольчатые кристаллы, плавящиеся при 126 °С. Он образуется при взаимодействии белого фосфора с иодом в сероуглероде при избытке фосфора, а также при действии паров иода на нагретый красный фосфор либо при восстановлении PI_3 красным фосфором. Это соединение состоит из молекул, в которых два атома фосфора связаны одинарной связью. При его гидролизе образуется смесь продуктов, состоящая из фосфина PH_3, дифосфина P_2H_4, фосфорноватистой H_3PO_2 и гипофосфорной $H_4P_2O_6$ кислот.

При охлаждении раствора металлического висмута в расплаве его трихлорида образуются черные кристаллы $Bi_{24}Cl_{28}$, состоящие из ионов $[BiCl_5]^{2-}$, $[Bi_2Cl_8]^{2-}$, $[Bi_9]^{5+}$ в соотношении 4 : 1 : 2. Ион $[Bi_9]^{5+}$ имеет форму трехшапочной тригональной призмы (рис. 6.32, *в*). Известны также BiI и Bi_9I_2, имеющие полимерное строение.

6.9. СУЛЬФИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 15-Й ГРУППЫ

Азот с серой непосредственно не реагирует. Однако при взаимодействии хлорида серы с аммиаком* или NH_4Cl:



$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \xrightarrow{160\,°C} S_4N_4 + 8S + 16HCl$$

образуются оранжево-желтые кристаллы нитрида серы S_4N_4 (выход 26 %), устойчивые на воздухе. Молекула S_4N_4 представляет восьмичленный гетероцикл, в котором атомы азота лежат в одной плоскости, а пары атомов серы — по разные ее стороны (рис. 6.33). Аналогичное строение имеет реальгар As_4S_4 — природный минерал мышьяка.

При пропускании паров S_4N_4 через серебряную сетку его молекулы превращаются в циклические димеры S_2N_2, которые со временем образуют твердый полимер $(SN)_x$ брон-

---

* Реакция с аммиаком приводит к образованию целого спектра соединений, различающихся окраской. Наряду с S_4N_4 образуются S_7NH, $S_6(NH)_2$, $S_4N_3^+Cl^-$ и S_8. Максимальный выход S_4N_4 достигается при охлаждении реакционной смеси.

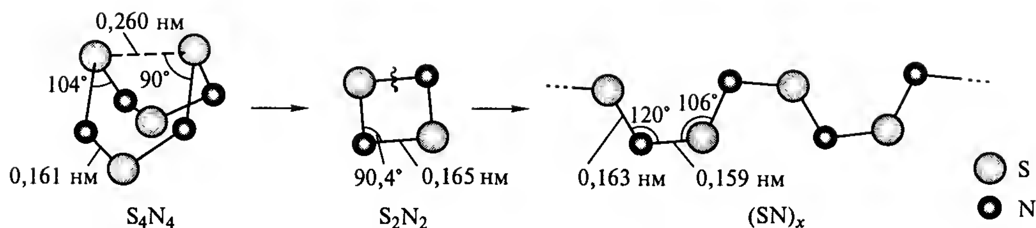


Рис. 6.33. Превращения S_4N_4

зового цвета. Это соединение проводит электрический ток, а при 0,26 К является сверхпроводником (см. рис. 6.33).

При взаимодействии фосфора с серой образуется смесь сульфидов P_4S_{10}, P_4S_9, P_4S_7, P_4S_5 и P_4S_3. Из них наиболее устойчив P_4S_3 — при нагревании в инертной атмосфере все остальные сульфиды переходят в него, выделяя избыточную серу. В основе структуры сульфидов лежит тетраэдр P_4, в котором атомы фосфора соединены мостиками из атомов серы (рис. 6.34). Строение сульфида P_4S_{10} аналогично оксиду P_4O_{10}. Удивительно, но фосфид P_4S_6 неизвестен.

Сульфид P_4S_3 находит применение при производстве спичек.

Взаимодействием P_4S_{10} с сульфидом натрия получают тиофосфаты, например Na_3PS_4. В воде он гидролизуется до смешанных тиооксосолей Na_3POS_3, $Na_3PO_2S_2$, Na_3PO_3S*.

Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута состава $Э_2S_3$ получают непосредственным взаимодействием простых веществ. Они образуются также при пропускании H_2S через подкисленные растворы соединений As(III), Sb(III) и Bi(III), например:



$$2Na[Sb(OH)_4] + 3H_2S + 2HCl = Sb_2S_3\downarrow + 2NaCl + 8H_2O$$

Структура Sb_2S_3 (рис. 6.35) отдаленно напоминает гексагональную модификацию черного фосфора. Атомы сурьмы и серы образуют волнистые ленты, состоящие из конденсированных гексагональных колец Sb_2S_3.

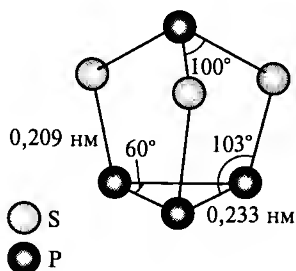


Рис. 6.34. Строение P_4S_3

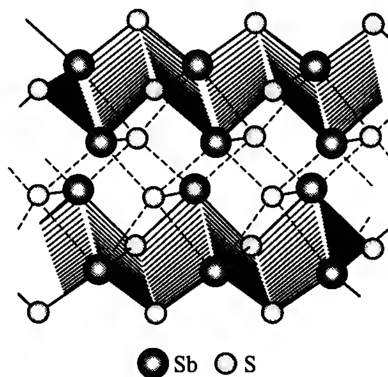


Рис. 6.35. Строение Sb_2S_3

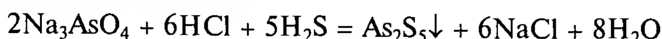
* *Pompetzki M., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 1929.

Таблица 6.18

Свойства сульфидов мышьяка, сурьмы и висмута

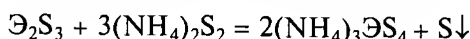
Сульфид	Цвет	Реагент			
		$(NH_4)_2S$	$(NH_4)_2S_2$	KOH	HNO_3(конц.)
As_2S_3	Желтый	$(NH_4)_3AsS_3$	$(NH_4)_3AsS_4$	$K_3AsS_3 + K_3AsO_3$	H_3AsO_4
As_2S_5	Желтый	$(NH_4)_3AsS_4$	$(NH_4)_3AsS_4 + S$	$K_3AsS_4 + K_3AsO_4$	H_3AsO_4
Sb_2S_3	Оранжевый	$(NH_4)_3SbS_3$	$(NH_4)_3SbS_4$	$K_3SbS_3 + K[Sb(OH)_4]$	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$
Sb_2S_5	Красный	$(NH_4)_3SbS_4$	$(NH_4)_3SbS_4 + S$	$K_3SbS_4 + K_2[Sb(OH)_5S]$	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$
Bi_2S_3	Черный	Не реагирует	Не реагирует	$KBiS_2$ (при сплавлении)	$Bi(NO_3)_3$

Высшие сульфиды $Э_2S_5$ (известны только для As, Sb) получают при быстром пропускании H_2S через растворы солей арсенатов и антимонатов в концентрированной HCl, например:



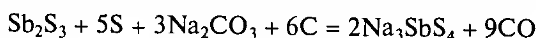
$$2Na_3AsO_4 + 6HCl + 5H_2S = As_2S_5\downarrow + 6NaCl + 8H_2O$$

Сульфиды сурьмы и мышьяка амфотерные. Свежеосажденные, они легко растворяются в сульфидах, полисульфидах щелочных металлов и аммония, а также в щелочах с образованием тиосолей (табл. 6.18). Растворение $Э_2S_3$ в дисульфиде аммония сопровождается окислением Э(III) $\rightarrow$ Э(V):



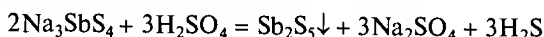
$$Э_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3ЭS_4 + S\downarrow$$

Желто-оранжевые *тиоантимонаты* и *тиоарсенаты* щелочных металлов $M_3ЭS_4$ могут быть получены также сплавлением сульфидов с карбонатом, углем и серой:



$$Sb_2S_3 + 5S + 3Na_2CO_3 + 6C = 2Na_3SbS_4 + 9CO$$

Они растворимы в воде, а при подкислении разлагаются:



$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2S$$

Соответствующие им тиокислоты в свободном виде неизвестны.

Сульфид висмута Bi_2S_3 обладает основными свойствами, поэтому с водными растворами сульфидов, дисульфидов и щелочей не взаимодействует.

Контрольные вопросы

1. Какие степени окисления имеет азот в аммиаке, гидразине, гидроксиламине, азидоводороде?

2. Оксохлорид мышьяка(V) $AsOCl_3$ удалось получить лишь в 2000 г. низкотемпературным окислением трихлорида мышьяка озоном*. Как объяснить низкую устойчивость этого соединения по сравнению с оксохлоридами фосфора и сурьмы?

3. Фосген $COCl_2$ реагирует с аммиаком аналогично хлориду сульфурила. Запишите уравнение реакции. Для чего эта реакция используется в промышленности?

4. Как различить мышьяковое зеркало и сурьмяное зеркало, образующиеся при проведении реакции Марша?

5. При взрыве паров азидоводорода на стенках сосуда образовались бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Напишите уравнение реакции.

---

* *Haupt S., Seppelt K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 1778.

6. Имея в распоряжении концентрированную (68 %) азотную кислоту и любые другие реактивы, не содержащие азота, получите, используя минимальное число стадий, гексахлоростаннат(IV) нитрозония. Что происходит с этим веществом при растворении в воде, в пиридине? Напишите уравнения реакций.

7. Напишите уравнения самодиссоциации N_2O_4. Какое из них преобладает при добавлении следовых количеств воды? трифторида бора? Ответ поясните.

8. Почему ортофосфаты устойчивы в водных растворах, а ортонитраты мгновенно разлагаются?

9. В 1982 г. при длительном нагревании в присутствии серебра смеси оксида и нитрита калия при температуре 330 °C был получен ортонитрит K_3NO_3. Напишите уравнение его гидролиза, который протекает необратимо.

10. При нейтрализации ортофосфорной кислоты карбонатом натрия не удается получить средний ортофосфат. Объясните, почему? Предложите метод синтеза этого соединения.

11. При осторожном добавлении небольших порций фосфорного ангидрида в ледяную воду образуется раствор циклотетраметафосфорной кислоты, а при ее нейтрализации гидроксидом натрия — циклический тетраметафосфат натрия. Напишите уравнения реакций и изобразите структурные формулы кислоты и ее аниона.

12. Таблетка, состоящая из смеси дигидроортофосфата кальция и гидрокарбоната натрия, при попадании в воду разлагается с выделением углекислого газа. Напишите уравнение реакции.

13. В пробирках без этикеток находятся растворы фосфорноватистой, фосфористой, ортофосфорной, пирофосфорной и полиметафосфорной кислот. Различите их, используя минимальное количество реагентов.

14. Высший оксид мышьяка является сильным окислителем. Какие продукты образуются при его взаимодействии с раствором иодида калия, концентрированной соляной кислотой? Напишите уравнения реакций.

15. Какую геометрию имеют ионы $[Sb(OH)_4]^-$ и $[Sb(OH)_6]^-$? Обоснуйте высказанное предположение.

16. Сравните устойчивость к гидролизу $TlNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $As_2(SO_4)_3$, $Sb_2(SO_4)_3$, $Bi_2(SO_4)_3$. Объясните наблюдаемые закономерности.

17. Известны две формы метаарсената натрия, аналогичные полиметафосфату и трициклометафосфату. Изобразите их структурные формулы.

18. С чем связана высокая окислительная активность висмутатов?

19. Гидролиз трифторида и трихлорида фосфора приводит к образованию разных продуктов. Напишите уравнения реакций и укажите причину.

20. Почему сульфиды мышьяка и сурьмы нельзя осадить сульфидом натрия?

21. Определите направление реакции между арсенатом и иодидом калия при pH 0 (условия стандартные, $E°(H_3AsO_4/H_3AsO_3) = 0{,}559$ В, $E°(I_3^-/I^-) = 0{,}535$ В). Рассчитайте константу равновесия этой реакции при pH 0. Чему равно изменение свободной энергии в этом процессе?

22. При взаимодействии хлорида гидроксиламмония с этилнитратом в присутствии этилата натрия образуется соль Анджели $Na_2N_2O_3$ (оксогипонитрит натрия) — производное неустойчивой гипоазотной кислоты. Изобразите структурные формулы кислоты и ее аниона, напишите уравнения реакции образования соли Анджели и ее окисления хлорноватистой кислотой до нитрита натрия в слабощелочной ($NaHCO_3$) среде.

23. Нитрид серы S_2N_2 легко образует аддукты с кислотами Льюиса BF_3 и $SbCl_5$. Чем это обусловлено? Представьте структурную формулу аддукта $S_2N_2 \cdot 2SbCl_5$, если известно, что при его образовании цикл S_2N_2 сохраняется.

Глава 7
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 16-Й ГРУППЫ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В состав 16-й группы входят кислород $_8O$, сера $_{16}S$, селен $_{34}Se$, теллур $_{52}Te$ и полоний $_{84}Po$. Общее название этих элементов — *халькогены* — происходит от греч. χαλκός (медь) и γένος (род, происхождение) и означает «рождающие медные руды». В природе халькогены (за исключением кислорода) встречаются чаще всего в форме соединений меди: сульфидов, селенидов и т. п.

В основном состоянии атомы халькогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с четным числом валентных электронов, два из которых неспарены. Поэтому кислород, не имеющий низкой по энергии вакантной *d*-орбитали, в большинстве соединений двухвалентен, в то время как другие халькогены способны образовывать до шести ковалентных связей. Некоторые свойства атомов халькогенов представлены в табл. 7.1.

При переходе от кислорода к полонию размер атомов и их возможные координационные числа увеличиваются, а значения энергии ионизации и электроотрицательность — уменьшаются. Кислород, электроотрицательность которого уступает лишь фтору, и сера — типичные неметаллы, селен и теллур — металлоиды с характерными металлическими свойствами, полоний — металл.

Несмотря на небольшой радиус, координационное число кислорода может изменяться в широких пределах в зависимости от характера связи (ковалентная, ионная) и типа кристаллической структуры: 0 (атомарный кислород), 1 (O_2, CO), 2 (H_2O, H_2O_2), 3 (H_3O^+), 4 (оксоацетаты Be и Zn), 6 (MgO, CdO) и 8 (Na_2O, Cs_2O).

В соединениях серы, селена, теллура с кислородом и галогенами реализуются степени окисления +6 (в гексафторидах $ЭF_6$ и смешанных галогенидах), +4, +2. С большинством других элементов они образуют халькогениды, где находятся в низшей степени окисления (–2). Помимо этого, благодаря способности к образованию гомоатомных цепей, во многих соединениях серы, селена и теллура реализуются формальные промежуточные (в том числе дробные) степени окисления: +1 (S_2Cl_2), –2/5 (Na_2S_5), +5/2 ($Na_2S_4O_6$), +1/5 (Se_{10}^{2+}), +1/2 (Te_4^{2+}) и др.

Из-за высокой электроотрицательности, небольшого радиуса и отсутствия низкого по энергии *d*-подуровня атом кислорода не способен отдавать более двух электронов. Соединения, в которых кислород проявляет степень окисления +2, являются сильными окислителями и крайне неустойчивы. Все остальные халькогены проявляют высшую степень окисления +6. Устойчивость $Э^{+6}$ понижается от серы к полонию, для которого стабильны соединения со степе-

Таблица 7.1

Свойства атомов элементов 16-й группы

Свойство	O	S	Se	Te	Po
Заряд ядра Z	8	16	34	52	84
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^22p^4$	$[Ne]3s^23p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
Число стабильных изотопов	3	4	6	8	0
Ковалентный радиус, нм	0,074	0,104	0,140	0,160	0,164
Энергия ионизации I_1, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,3	812,0
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	141	200	195	190	183
Электроотрицательность:					
по Полингу	3,44	2,58	2,55	2,10	2,00
по Оллреду—Рохову	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76

нью окисления +4, +2 (например, PoO_2, $PoCl_2$). Трудность достижения высшей степени окисления является характерным признаком постпереходных элементов шестого периода. Она объясняется увеличением прочности связи $6s^2$-электронов с ядром (см. разд. 4.1, 5.1). Окислительная способность селена в высшей степени окисления значительно выше, чем теллура и серы. Объяснение этого явления, общего для *p*-элементов 15-й, 16-й, 17-й групп, приведено в разд. 5.1.

Кислород, как и другие элементы второго периода, отличается по свойствам от своих более тяжелых аналогов. Из-за высокой электронной плотности и сильного межэлектронного отталкивания сродство к электрону кислорода и прочность связи Э—Э оказываются меньше, чем для серы, селена и теллура, а степень ионности связи металл—халькоген — значительно выше. В силу меньшего радиуса, кислород в отличие от серы способен образовывать прочные π-связи ($p\pi - p\pi$) с другими атомами, например с кислородом (O_2, O_3), углеродом, азотом, серой, фосфором. При переходе от кислорода к сере прочность одинарной σ-связи растет из-за ослабления межэлектронного отталкивания, а прочность π-связи понижается, что связано с ростом радиуса и уменьшением перекрывания атомных *p*-орбиталей по π-типу. Таким образом, если для кислорода энергетически более выгодно образование кратных (σ + π)-связей, то для серы и ее аналогов устойчивее оказываются одинарные связи (табл. 7.2).

Для кислорода одна двойная связь (494 кДж/моль) энергетически более выгодна, чем две одинарные: $494 - 146 \cdot 2 = 202$ кДж/моль. Для серы, селена и теллура, наоборот, образование двух одинарных связей оказывается предпочтительнее, чем одной двойной (см. табл. 7.2). Например, для серы формирова-

Таблица 7.2

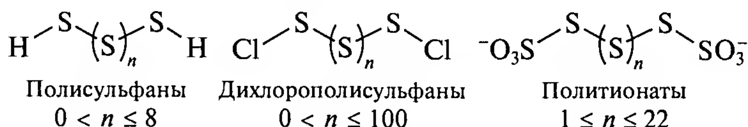
Энергии одинарных и двойных связей (кДж/моль)

Связь	O	S	Se	Te
Э—Э	146	265	192	218
Э=Э	494	421	272	126

ние двух одинарных σ-связей S—S вместо одной двойной (σ + π) приводит к выигрышу в энергии 265 · 2 – 421 = 109 кДж/моль.

Способность атомов элементов соединяться в кольца или цепи называется *катенацией*. Наиболее характерна катенация для серы, селена и теллура: для них известны цепи, содержащие десятки и сотни тысяч атомов. Методами хроматографии идентифицированы циклы S_n, где $6 < n < 23$. Для кислорода известно ограниченное число нестойких соединений — пероксидов: озон O_3, дифторид кислорода O_4F_2, кратность связи O—O которых повышена за счет *p*π—*p*π-перекрывания.

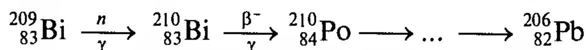
Катенация характерна не только для простых веществ. Известны соединения, содержащие гомоатомные циклы и цепи, стабилизированные концевыми атомами —H, —Cl или группами $—SO_3^-$, например: циклические поликатионы S_8^{2+}, Se_8^{2+}, а также полисульфаны, политионаты:



Полисульфаны $0 < n \leq 8$ Дихлорополисульфаны $0 < n \leq 100$ Политионаты $1 \leq n \leq 22$

В свойствах серы прослеживается больше аналогий с селеном и теллуром, чем с кислородом и полонием. Так, в соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру усиливаются восстановительные, а в соединениях с положительными степенями окисления — окислительные свойства, наиболее сильно выраженные у селена.

Полоний — радиоактивный элемент*. Самый долгоживущий изотоп $^{210}_{84}Po$ (период полураспада 138,4 дня) получают при бомбардировке ядер $^{209}_{83}Bi$ нейтронами и последующем β-распаде $^{210}_{83}Bi$ (период полураспада 5 дней):



$$^{209}_{83}Bi \xrightarrow[\gamma]{n} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[\gamma]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \longrightarrow \ldots \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb$$

α-Распад полония сопровождается выделением большого количества энергии (140 Вт/г). Поэтому полоний и его соединения разлагают растворители, что создает значительные трудности при их изучении.

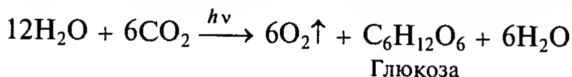
7.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Кислород — самый распространенный элемент земной коры, на его долю приходится чуть меньше половины (49 %) от ее общей массы. Кислород входит в состав воды, кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, известняков, мраморов, базальтов, бокситов, гематита и многих других минералов и горных пород, слагающих верхнюю оболочку Земли. В форме простого вещества кис-

* *Ершова З.В., Волгин А.Г.* Полоний и его применение. — М.: Атомиздат, 1974. — 230 с.

лород составляет 21 об. % земной атмосферы. Он необходим для жизни, поскольку участвует в процессах дыхания живых организмов.

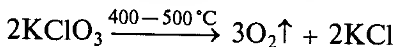
Кислород атмосферы имеет биологическое происхождение и образуется в зеленых растениях из воды при фотосинтезе с участием хлорофилла и энзимов:



$$12H_2O + 6CO_2 \xrightarrow{h\nu} 6O_2\uparrow + \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6H_2O$$

В промышленных масштабах кислород получают путем сжижения и фракционной перегонки воздуха, а также электролизом воды.

В лабораторных условиях кислород может быть получен разложением пероксида водорода, бертолетовой соли (хлората калия):



$$2KClO_3 \xrightarrow{400-500\,^\circ C} 3O_2\uparrow + 2KCl$$

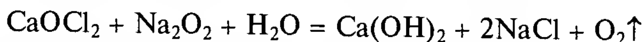
или перманганата калия



$$2KMnO_4 \xrightarrow{210-240\,^\circ C} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

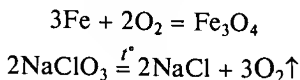
Температуру разложения $KClO_3$ можно понизить до 150 °C введением катализатора MnO_2, что, однако, приводит к загрязнению кислорода небольшим количеством диоксида хлора. Для поглощения следов ClO_2, выделяющегося в качестве побочного продукта при разложении хлората, служит пероксид бария.

Удобными источниками кислорода служат смеси некоторых окислителей и восстановителей. Таблетки из смеси хлорной извести (72 мас. %) и пероксида натрия (28 мас. %) при попадании в воду самопроизвольно выделяют кислород:



$$CaOCl_2 + Na_2O_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2NaCl + O_2\uparrow$$

Так называемые «хлоратные свечи» представляют собой смеси 80 — 85 мас. % $NaClO_3$, 3—10 мас. % порошка железа и около 4 мас. % BaO_2. При поджигании часть хлората реагирует с железом, а за счет выделяющейся при этом теплоты разлагается основная масса $NaClO_3$:



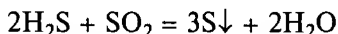
$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

$$2NaClO_3 \overset{t^\circ}{=} 2NaCl + 3O_2\uparrow$$

Остальные халькогены по распространенности в земной коре намного уступают кислороду. Их содержание (мас. %) уменьшается с увеличением порядкового номера: S 0,0048, Se $8 \cdot 10^{-5}$, Te $1 \cdot 10^{-6}$, Po $2 \cdot 10^{-14}$. Сера, селен и теллур в природе сконцентрированы в рудных месторождениях, где они связаны преимущественно с металлами. Значительная часть серы находится либо в самородном состоянии (вулканическая сера), либо в форме сульфидов и сульфатов (халькопирит $CuFeS_2$, сфалерит ZnS, арсенопирит FeAsS, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Много соединений серы содержится в нефти (тиофен C_4H_4S, органические сульфиды) и нефтяных газах (H_2S), откуда их извлекают в процессе технологической очистки. Присутствие соединений серы в нефти и газе создает экологические и техногенные проблемы. Например, в газе астраханских месторождений содержание H_2S достигает 10 %. Без глубокой очистки такие газы нельзя сжигать из-за химического отравления окружающей среды сернистым газом и нельзя перекачивать из-за сильной сероводородной коррозии трубопроводов (скорость коррозии достигает нескольких миллиметров в год).

Из подземных месторождений серу извлекают, расплавляя ее перегретым водяным паром (150 °C) и выдавливая из-под земли сжатым воздухом. Расплав перекачивают в емкости и распыляют в воду для получения тонкого порошка серы чистотой 99,5—99,9 %.

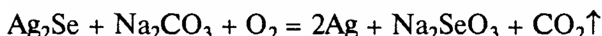
Из природных газов, содержащих сероводород, серу получают путем окисления части H_2S до сернистого газа (сжигание в избытке воздуха) и взаимодействия образовавшегося SO_2 с H_2S в присутствии катализаторов на основе оксидов железа и алюминия:



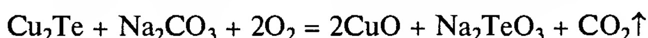
$$2H_2S + SO_2 = 3S\downarrow + 2H_2O$$

Основным источником селена и теллура служат остатки (шламы) после электролитической очистки меди, содержащие также значительное количество серебра, золота и платиновых металлов, отходы сернокислотного и целлюлозо-бумажного производства, некоторые свинцово-цинковые и висмутовые руды. В них оба элемента содержатся в форме халькогенидов.

Шлам подвергают окислительному обжигу с содой при 650 °C:



$$Ag_2Se + Na_2CO_3 + O_2 = 2Ag + Na_2SeO_3 + CO_2\uparrow$$



$$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2O_2 = 2CuO + Na_2TeO_3 + CO_2\uparrow$$

затем выщелачивают и отделяют от нерастворимого остатка. Раствор содержит селениты и теллуриты натрия. Разделение селена и теллура достигается обработкой раствором серной кислоты:



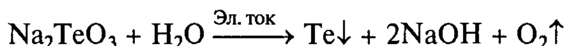
$$Na_2SeO_3 + Na_2TeO_3 + 2H_2SO_4 = TeO_2 \cdot aq\downarrow + H_2SeO_3 + 2Na_2SO_4 + H_2O$$

Теллур осаждается в виде гидратированного диоксида, а селенистая кислота H_2SeO_3 остается в растворе. Из этого раствора действием SO_2 осаждают красный селен чистотой 99,5 %:



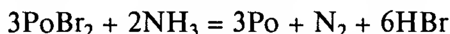
$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

Гидратированный TeO_2 растворяют в щелочи и электролитически восстанавливают до теллура:



$$Na_2TeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} Te\downarrow + 2NaOH + O_2\uparrow$$

Металлический полоний получают термическим разложением сульфида или диоксида полония в вакууме с последующей возгонкой металла, а также восстановлением PoO_2 водородом или $PoBr_2$ сухим аммиаком (200 °C):



$$3PoBr_2 + 2NH_3 = 3Po + N_2 + 6HBr$$

Основное количество добываемой серы является сырьем для сернокислотной промышленности. В большом количестве она используется также для вулканизации резины. Селен и теллур — важнейшие полупроводниковые материалы. На основе селена изготавливают фотоэлементы, фоторезисторы, выпрямители. Оксид селена(IV) вводят в шихту для получения рубиновых и черных стекол. Теллур идет на создание термоэлектрических устройств, детекторов инфракрасного излучения. Он является эффективной легирующей добавкой к сталям, свинцовым и медным сплавам, увеличивающей их прочность и коррозионную стойкость. Полоний является источником нейтронов в портативных лабораторных установках.

7.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, состоит из двухатомных молекул. В 100 объемах воды при 0 °С растворяется 4,89 объема кислорода, а при 20 °С — 3,10 объема. Растворимость кислорода в соленой воде несколько ниже, но достаточна для поддержания жизни.

В некоторых фторорганических растворителях (перфтордекалине, перфтортетрагидрофуране) кислород растворим намного лучше, чем в воде. Так, 1 объем перфтордекалина при температуре 0 °С растворяет около 45 объемов газа. Предложено использовать эмульсии этих веществ в качестве заменителей крови.

Значительное количество кислорода растворяют благородные металлы: серебро, золото и платина. Растворимость газа в расплавленном серебре (22 объема O_2 в 1 объеме Ag при температуре 960 °С) резко понижается с уменьшением температуры. Поэтому при охлаждении на воздухе расплав серебра закипает и часто разбрызгивается вслед-

Аллотропия и полиморфизм. *Аллотропия* — это способность одного и того же элемента образовывать несколько простых веществ. Явление аллотропии относят к молекулам, содержащим разное количество атомов одного и того же элемента (например, O_2 и O_3, S_2 и S_8, P_2 и P_4), а также к любым другим формам существования простых веществ (например, фуллерен C_{60} и алмаз).

Полиморфизм — способность твердого вещества одного и того же состава существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами. Такие формы называют полиморфными модификациями (на фазовой диаграмме им соответствуют разные области), а взаимные превращения полиморфных модификаций — полиморфными переходами. Переходы между различными полиморфными модификациями часто не сопровождаются разрывом связей, а связаны лишь с изменением кристаллической структуры. Понятие полиморфизма применимо только к твердым веществам. Аллотропия твердых веществ — один из видов полиморфизма. Примером полиморфных модификаций служат кварц и кристобаллит, алмаз и графит, сера моноклинная и сера ромбическая. Последние две пары являются также аллотропными. Твердый кислород существует в виде трех полиморфных модификаций, отличающихся способом упаковки молекул (рис. 7.1): α-O_2, β-O_2, γ-O_2.

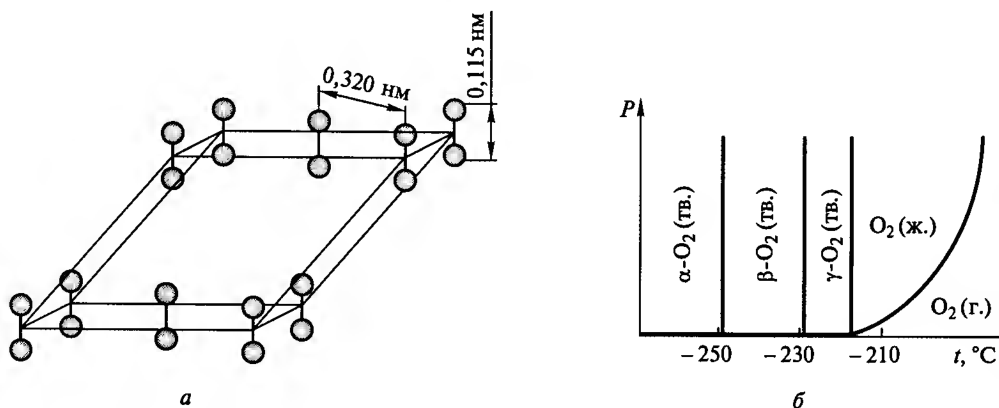


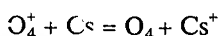
Рис. 7.1. Строение α-O_2(тв.) (*а*); фазовая диаграмма кислорода (*б*)

ствие интенсивного выделения растворенного в нем кислорода. Один объем платиновой черни при 450 °С обратимо поглощает 77 объемов кислорода.

При температуре –183 °С и давлении 1 атм кислород конденсируется в подвижную голубоватую жидкость, которая затвердевает при температуре –219 °С. Твердый и жидкий кислород также построены из двухатомных молекул.

Известны три аллотропные формы кислорода: O_2, озон O_3 и крайне неустойчивый тетракислород O_4.

Подобно некоторым молекулам (например, NO), имеющим неспаренные электроны на разрыхляющих молекулярных орбиталях π^*, молекулы O_2 слабо ассоциируют в диамагнитные частицы O_4, в которых все электроны спарены. Такая ассоциация незначительна, и даже в твердом кислороде симметричные молекулы O_4 не образуются. Молекулы O_4 были зафиксированы при газофазном взаимодействии катионов O_4^+ (полученных из O_2 и O_2^+) с парами цезия:



$$O_4^+ + Cs = O_4 + Cs^+$$

Время их жизни не превышает одной микросекунды. Высказано предположение, что O_4 имеет плоскоквадратную форму, состоит из соединенных друг с другом отдельных группировок O_2*.

Ромбическая S(ромб.) и моноклинная S(мон.) модификации серы построены из циклических молекул S_8 (рис. 7.2), размещенных по узлам ромбической и моноклинной кристаллических решеток. Термины «ромбическая» и «моноклинная» относятся к внутреннему строению кристаллов. В ромбической сере наименьший элементарный объем имеет форму прямоугольного параллелепипеда ($a \neq b \neq c$), из которого путем операций симметрии (переноса, вращения, отражения и др.) можно построить весь бесконечный макрокристалл.

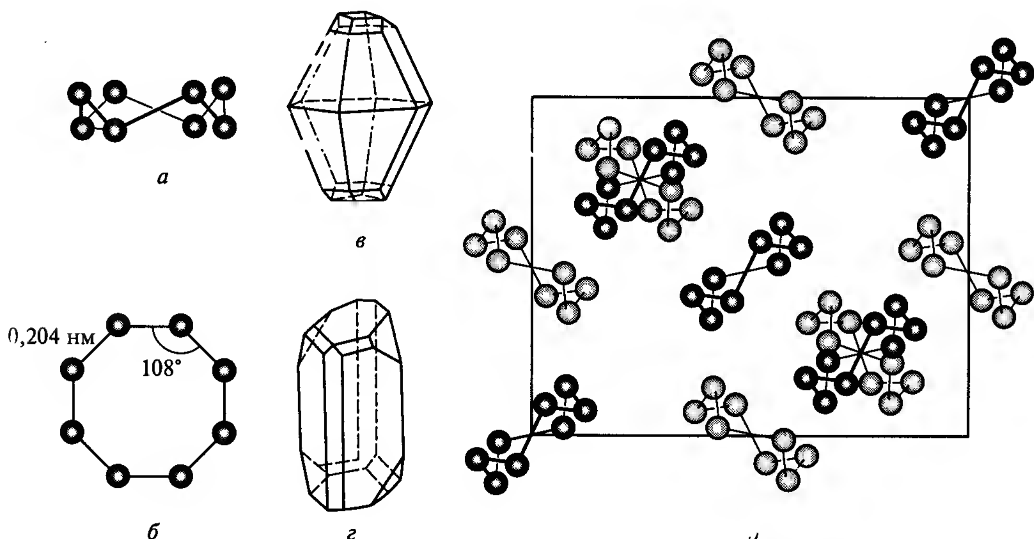


Рис. 7.2. Строение молекулы S_8:

а — вид сбоку; *б* — вид сверху; *в* — форма кристаллов ромбической серы; *г* — форма кристаллов моноклинной серы; *д* — проекция элементарной ячейки ромбической серы

* *Cacace F., Petris G. de, Troiani A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 4062.

В случае моноклинной серы наименьший элементарный объем выделяется в форме скошенного параллелепипеда ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$). Молекула S_8 имеет форму короны, длины всех связей S—S которой равны 0,206 нм и углы —S—S—S— близки к тетраэдрическим (108°).

Устойчивая при комнатной температуре ромбическая сера представляет собой легкоплавкий светло-желтый порошок плотностью 2,07 г/см^3. Он нерастворим в воде и не смачивается водой, плавая по ее поверхности. Сера хорошо растворима в жидком аммиаке, а также в некоторых органических растворителях: сероуглероде (34 г в 100 г раствора при 25 °С), пиридине (98 г в 100 г раствора при 110 °С), гексане (2,8 г в 100 г раствора при 100 °С), скипидаре (1,33 г в 100 г раствора при 10 °С), керосине (13,9 г в 100 г раствора при 158 °С). При охлаждении до –50 °С ромбическая сера обесцвечивается.

При охлаждении расплавленной серы образуются длинные светло-желтые иглы моноклинной модификации (плотность 1,96 г/см^3). При комнатной температуре они неустойчивы: иглы, хотя и сохраняют прежнюю форму, теряют прозрачность и блеск, превращаясь в конгломерат мелких кристаллов ромбической серы.

На рис. 7.3 приведена фазовая диаграмма серы в координатах давление—температура. Линии EA, AC и CN представляют температурную зависимость давления насыщенного пара серы над твердой ромбической S(ромб.), твердой моноклинной S(мон.) и жидкой S(ж.) серой соответственно. Линия AB описывает зависимость температуры фазового перехода S(ромб.) → S(мон.) от внешнего давления (создаваемого, например, поршнем), а линии CB и OB — зависимость от внешнего давления температуры плавления моноклинной и ромбической серы соответственно. Область устойчивости S(ромб.) ограничена осью ординат и линиями EA, AB и BD, а область существования S(мон.) — линиями BC, CA и AB. Область существования жидкой фазы расположена справа от линий BC и BD и выше линии CN. Область устойчивости парообразной серы лежит ниже линий EA, AC и CN.

В областях существования конденсированных и газообразной форм серы устойчива только одна фаза (Ф = 1). В соответствии с правилом фаз: С = К + 2 – Ф — для однокомпонентной (К = 1) системы такому равновесию отвечают две степени свободы (С = 2). Каждая линия на рис. 7.3 соответствует двухфазному равновесию (Ф = 2), характеризующемуся одной степенью свободы (С = 1).

В отличие от диаграммы состояния воды с одной тройной точкой на фазовой диаграмме серы таких точек три: A, B, C. В каждой из них сосуществуют три фазы (Ф = 3) (например, в точке A сосуществуют твердая ромбическая, твердая моноклинная и парообразная сера) и число степеней свободы С = 0. Параметры таких тройных точек являются характеристическими константами вещества.

Диаграмма на рис. 7.3 изображена схематически. Поскольку тройная точка B лежит в области высоких давлений (P = 1288 атм), а тройные точки A и C — в области низких давлений, то линии AB и AC в реальности оказываются практически параллельными, а область существования моноклинной серы (поле ACB) настолько узкой, что ее невозможно изобразить.

Если медленно нагревать ромбическую серу на воздухе, то она расплавится при 113 °С в точке k,

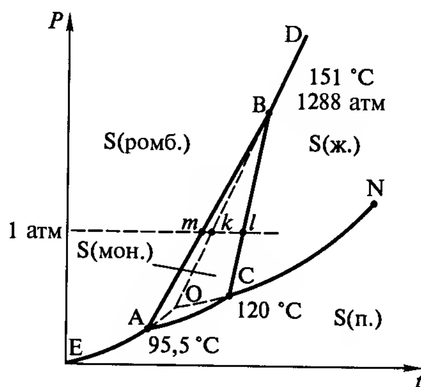


Рис. 7.3. Фазовая диаграмма серы (N — критическая точка)

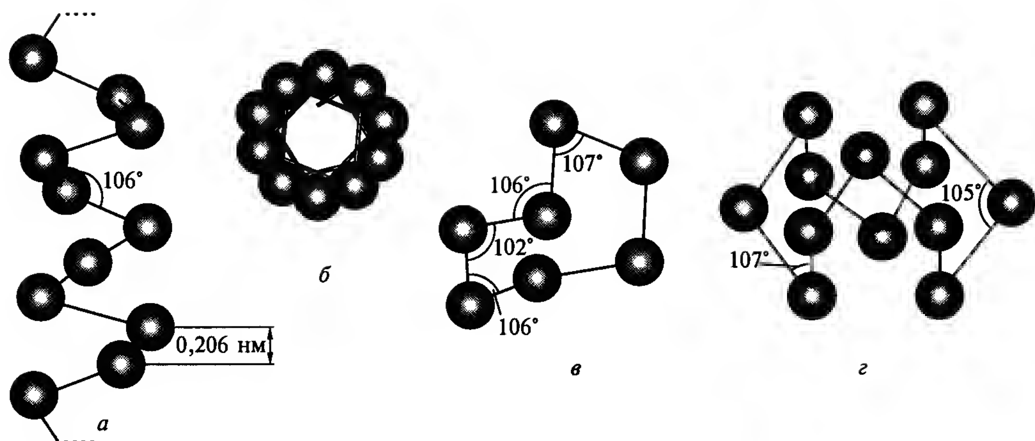
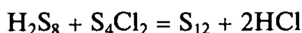


Рис. 7.4. Строение отдельной полимерной цепи пластической серы: вид сбоку (*а*) и сверху (*б*); строение молекулы серы S_7 (*в*) и S_{12} (*г*)

не успев превратиться в моноклинную. При медленном охлаждении расплава из него кристаллизуется сера уже в моноклинной модификации (точка *l*, 120 °С). Ниже 95,5 °С (точка *m*) твердая моноклинная сера неустойчива и за несколько часов превращается в ромбическую.

При закалке, т. е. быстром охлаждении расплавленной серы, предварительно нагретой до температуры кипения, образуется метастабильная пластическая модификация, образованная спиральными цепями из атомов S с левой и правой винтовыми осями вращения (рис. 7.4). В пластической сере эти цепочки большей частью скручены и вытянуты в одном направлении. Тонкие нити, полученные при выливании кипящего расплава в холодную воду, удается растянуть в 15 раз. Со временем эта модификация постепенно переходит обратно в ромбическую серу.

Помимо циклических молекул S_8 известно большое количество модификаций S_n с размером цикла $n = 6 - 20$. Например, в растворах ромбической серы в полярных растворителях (метаноле, ацетонитриле) присутствует примерно 1 % серы S_7 (рис. 7.4). Общим методом синтеза цикла размером $(x + y)$ служит взаимодействие сульфана H_2S_x с хлоридом S_yCl_2, например:



$$H_2S_8 + S_4Cl_2 = S_{12} + 2HCl$$

Полиморфизм селена и теллура связан с многообразием способов упаковки молекулярных цепей и циклов в кристаллах. Красные моноклинные модификации селена (α, β, γ), образующиеся при кристаллизации растворов селена в сероуглероде, состоят из циклических гофрированных молекул Se_8, похожих на S_8, и не проводят электрический ток (рис. 7.5, *а*). Аморфный красный селен осаждается из водных растворов его соединений действием SO_2 и других восстановителей.

Наиболее термодинамически устойчива серая гексагональная* модификация селена (рис. 7.5, *б*—*г*), обладающая металлическим блеском ($t_{пл}$ = 220 °С).

* Термин «гексагональная» расшифровывается аналогично указанным ранее, только элементарный объем представляет собой ортогональную призму с основаниями в виде правильных шестиугольников.

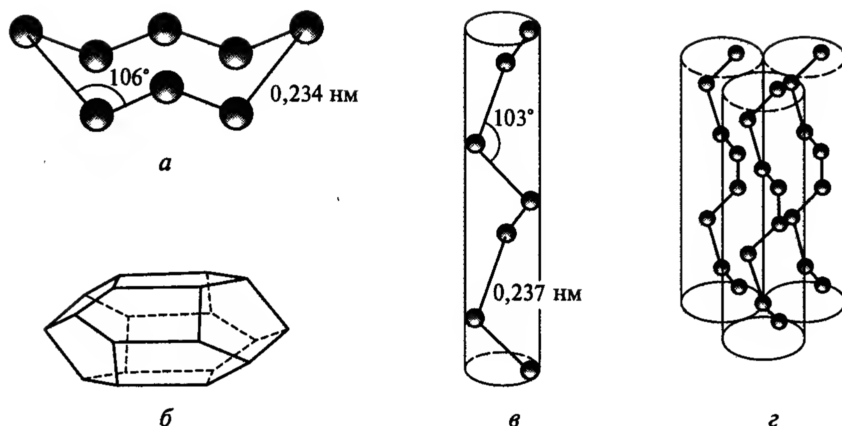


Рис. 7.5. Строение молекулы красного селена (*а*); строение серого селена: внешний вид кристалла (*б*), отдельная цепь (*в*), строение кристалла (*г*)

Она образуется при нагревании всех остальных модификаций. Серый селен состоит из неразветвленных спиральных полимерных цепей Se_n, в которых каждый атом селена соединен ковалентными связями с двумя ближайшими соседями. Серый селен — фотопроводник (проводит электрический ток при освещении), благодаря чему широко используется в ксерографии, фотоячейках, выпрямителях. В технике находит применение также аморфный стеклообразный селен, построенный из спиральных цепей, аналогичных серому селену, но неупорядоченных.

Для теллура существует только одна гексагональная модификация, аналогичная гексагональной модификации селена и также состоящая из бесконечных параллельных спиральных цепей. Отдельных молекул свободный теллур не образует. Между цепями действуют слабые межмолекулярные силы, поэтому Te, как и Se, плавится при сравнительно низких температурах (табл. 7.3). Благодаря

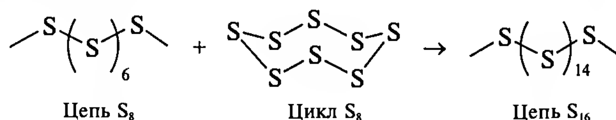
Таблица 7.3

Физические свойства простых веществ

Вещество	Плотность, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Энергия атомизации, кДж/моль	Электрическое сопротивление, Ом·см (25 °C)
O_2	$1{,}429 \cdot 10^{-3}$ (г.) 1,140 (ж.)	–183	–219	246,8*	
S	2,050 (ромб.) 1,960 (мон.)	113 (ромб.) 119 (мон.)	446 (ромб.)	 294,3 (мон.)	
Se	4,819 (гекс.) 4,389 (мон.-α)	220 (гекс.)	685	206,7	10^{10} (тв.) $1{,}3 \cdot 10^5$(ж.) ($t = 400$ °C)
Te	6,240 (гекс.)	452 (гекс.)	990	192,0	1,0
Po	9,142 (куб.) 9,352 (гекс.)	 254 (гекс.)	962		$4{,}2 \cdot 10^{-5}$ (куб.) $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ (гекс.)

* На один моль одноатомного газа (половина энергии диссоциации O_2).

Поведение халькогенов при плавлении и испарении. При нагревании до температуры плавления 119 °C (рис. 7.6) сера превращается в светло-желтую легкоподвижную жидкость, состоящую из циклических молекул S_8. Вязкость расплава в этих условиях мала (меньше вязкости воды). При 259 °C все свойства (теплоемкость, плотность, сжимаемость, цвет, электропроводность, поверхностное натяжение и др.) жидкой серы изменяются скачкообразно. Особенно резко изменяется вязкость расплава, которая при повышении температуры до 197 °C возрастает в 10 тысяч раз: расплав приобретает темно-коричневый цвет и по консистенции напоминает густой сироп, не выливающийся из перевернутой пробирки. Это связано с полимеризацией цепей S_8, образовавшихся при раскрытии циклов:



При 180 ° образуются переплетающиеся макромолекулы, состоящие из более чем 200 тысяч атомов серы. Дальнейшее нагревание приводит к разрыву цепей и деполимеризации, что сопровождается понижением вязкости расплава. Выше 450 °C давление насыщенного пара над жидкой серой превышает 10^5 Па (1 атм). В паре присутствуют молекулы S_n ($n = 2-10$), включая частицы с нечетным числом атомов.

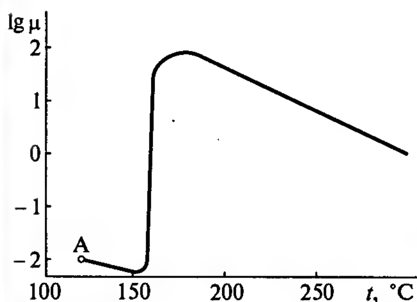


Рис. 7.6. Изменение вязкости μ ([μ] — [кг/(м·с)]) серы при нагревании (точка А отвечает t = 113 °C)

В структуре твердого и жидкого селена содержатся цепи и циклы Se_6, Se_7 и Se_8. В отличие от серы селен не имеет температурной области, в которой его расплав состоял бы только из циклических молекул. При нагревании до 630 °C степень полимеризации и вязкость возрастают, а в интервале 630—900 °C уменьшаются. Для теллура в соответствии с увеличением доли металлической связи (по сравнению с серой и селеном) циклические структуры не реализуются ни в твердой, ни в жидкой фазе. В паровой фазе над селеном и теллуром присутствуют молекулы Se_n ($n = 2-9$) и Te_n ($n = 2-7$).

близкому строению, гексагональные селен и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов со случайным чередованием атомов Se и Te в спиральных цепях.

Металлический полоний существует в виде двух кристаллических модификаций: низкотемпературной кубической и высокотемпературной гексагональной с температурой перехода 54 °C. Для обеих модификаций наблюдается типичное для металлов повышение электрического сопротивления при нагревании.

В ряду O—S—Se—Te—Po (см. табл. 7.3) с ростом радиуса атомов межмолекулярное взаимодействие усиливается, что приводит к возрастанию температур плавления и кипения. Энергии атомизации, т.е. энтальпии перехода твердых простых веществ в состояние одноатомного газа, уменьшаются из-за понижения энергий связи Э—Э (см. табл. 7.2). С уменьшением энергий ионизации

(см. табл. 7.1) свойства халькогенов изменяются от типичных неметаллов к металлам. Кислород и сера — типичные диэлектрики (см. табл. 7.3), селен и теллур — полупроводники*, а полоний — металл.

7.4. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Электронное строение молекулы кислорода описывается на основе метода молекулярных орбиталей (рис. 7.7). Две АО $2s$ порождают связывающую $\sigma(2s)$ и разрыхляющую $\sigma^*(2s)$ молекулярные орбитали. Самой низкой по энергии молекулярной орбиталью, образованной двумя наборами трижды вырожденных p-орбиталей, является связывающая $\sigma(2p_z)$-орбиталь, поскольку σ-перекрывание АО p_z больше, чем перекрывание АО $p_x—p_x$ и $p_y—p_y$. Самой высокой по энергии является разрыхляющая $\sigma^*(2p_z)$-орбиталь. Между связывающей $\sigma(2p_z)$ и разрыхляющей $\sigma^*(2p_z)$ орбиталями находятся связывающие $\pi(2p_x)$ и $\pi(2p_y)$ и разрыхляющие $\pi^*(2p_x)$ и $\pi^*(2p_y)$ МО. Молекулярные π-орбитали дважды вырождены, так как перекрывание АО p_x и p_y одинаково. По сравнению с азотом энергия МО $\sigma(2p_z)$ оказывается ниже, чем энергия МО $\pi(2p_x)$ и $\pi(2p_y)$. Это обусловлено увеличением разности энергий АО $2s$ и $2p$ кислорода и ослаблением взаимодействия однотипных связывающих молекулярных орбиталей $\sigma(2s)$ и $\sigma(2p_z)$.

Молекула O_2 имеет следующую электронную конфигурацию: $[\sigma(2s)]^2[\sigma^*(2s)]^2[\sigma(2p_z)]^2[\pi(2p_x)]^2[\pi(2p_y)]^2[\pi^*(2p_x)]^1[\pi^*(2p_y)]^1$. Наличие двух неспарен-

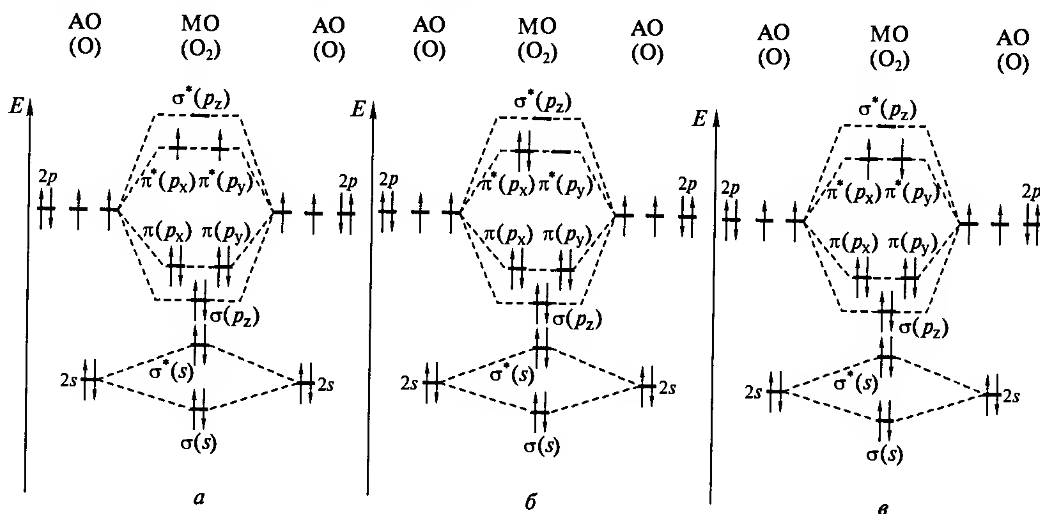
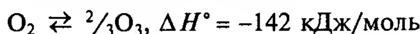


Рис. 7.7. Схема молекулярных орбиталей молекулы O_2:
а — триплетное состояние; *б*, *в* — синглетные состояния

* Полупроводники — вещества, электрофизические свойства которых являются промежуточными между свойствами металлов и неметаллов (диэлектриков). Электропроводность металлов уменьшается, а полупроводников увеличивается с повышением температуры, что обусловлено особенностями их электронного строения.

Озон. Бесцветный (в толстых слоях — голубой) газ с характерным резким запахом ($t_{пл}$ = –193 °С, $t_{кип}$ = –112 °С), малорастворимый в воде (1,8 объема в 100 объемах воды при 0 °С). Жидкий озон имеет густую фиолетово-синюю окраску.

Озон — сильноэндотермическое соединение:



$$O_2 \rightleftarrows {}^2/_3O_3,\ \Delta H^\circ = -142 \text{ кДж/моль}$$

Наличие трех атомов кислорода в молекуле озона O_3 приводит к существенному изменению прочности связи и свойств по сравнению с кислородом O_2. Озон образуется при действии на кислород электрического разряда или ультрафиолетового излучения. Их разделяют фракционной перегонкой сжиженной смеси O_3—O_2. В лаборатории смесь озона с кислородом (5—15 % O_3) получают при тихом разряде переменного тока высокого напряжения (8000 В) или при электролизе эвтектической смеси хлорной кислоты, перхлората магния и воды при –50 °С (>20 % O_3).

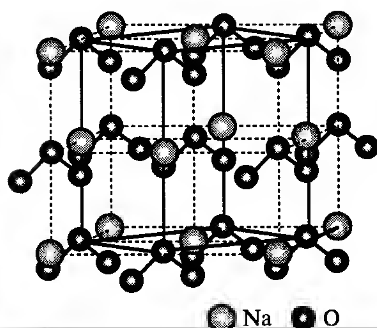
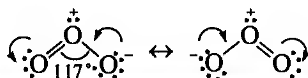


Рис. 7.8. Строение озонида натрия NaO_3

В атмосфере озон образуется из кислорода под действием солнечного ультрафиолетового излучения, на высоте 15—25 км его концентрация достигает 27 масс. %. Озоновый слой защищает живые организмы от жесткого ультрафиолетового излучения.

Диамагнитная молекула озона O_3 имеет угловую форму:



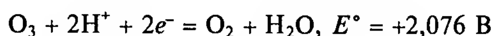
Расстояние между центральным и концевым атомами (0,1278 нм) меньше длины одинарной связи О—О (0,149 нм) в H_2O_2, но превосходит длину двойной связи (0,121 нм) в O_2.

ных электронов с параллельными спинами на дважды вырожденных разрыхляющих π^*-орбиталях объясняет парамагнетизм кислорода. Такое расположение электронов соответствует *триплетному** состоянию. Поскольку на связывающих орбиталях молекулы находится на четыре электрона больше, чем на разрыхляющих, то порядок связи в O_2 равен (8 – 4)/2 = 2, т. е. связь между атомами оказывается двойной.

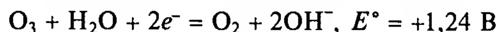
Если при фотохимическом или химическом возбуждении на одной π^*-орбитали оказываются два электрона с противоположными спинами, то возникает так называемое *синглетное** состояние с общим нулевым спином (рис. 7.7, *б*). Это состояние по энергии расположено на 92 кДж/моль выше основного. Если же при возбуждении атома кислорода два электрона занимают две разные π^*-орбитали и имеют противоположные спины, то возникает еще одно возбужденное синглетное состояние тоже с нулевым спином (рис. 7.7, *в*), оно на 155 кДж/моль выше основного состояния молекулы O_2. Возбуждение сопровождается увеличением межатомных расстояний О—О: от 0,12074 нм в основном состоянии до 0,12155 нм для первого (рис. 7.75, *б*) и до 0,12277 нм для второго

* Термины триплетное, синглетное и др. состояния описывают электронную структуру соответствующих частиц. См.: *Грей Г.* Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967.

Озон — более сильный окислитель, чем кислород:

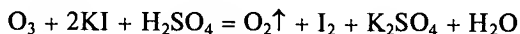


$$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O,\ E° = +2{,}076\ В$$



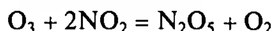
$$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-,\ E° = +1{,}24\ В$$

В отличие от кислорода он мгновенно окисляет подкисленный раствор иодида калия:



$$O_3 + 2KI + H_2SO_4 = O_2\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

превращает диоксид азота в азотный ангидрид:



$$O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2$$

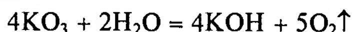
Озон используется для обеззараживания воды и как окислитель в органической химии.

Восстановительными свойствами озон не обладает. При пропускании его над твердой щелочью образуются красные *озониды* M^IO_3 (рис. 7.8) и $M^{II}(O_3)_2$:



$$3KOH(тв.) + 2O_3 = 2KO_3 + KOH \cdot H_2O + {}^1/_2O_2$$

Озониды крайне неустойчивы и разлагаются при хранении (KO_3 разлагается при 20 °С за 11 дней, а при 60 °С за 30 мин). Их термическая устойчивость увеличивается в ряду Na < K < Rb < Cs и Ca < Sr < Ba в соответствии с ростом прочности кристаллической решетки. Благодаря наличию дополнительного электрона на разрыхляющей орбитали иона O_3^-, связи О—О в озонидах (0,129—0,134 нм) длиннее, чем в озоне. Озониды подобно озону являются сильными окислителями. В воде они постепенно разлагаются:



$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2\uparrow$$

Озонид натрия взрывается при 37 °С*.

---

* *Klein W., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 136.

(см. рис. 7.7, *в*) возбужденного состояния, что в свою очередь приводит к ослаблению связей О—О и к усилению химической активности кислорода. Оба синглетные состояния молекулы O_2 играют важную роль в реакциях окисления в газовой фазе. Синглетный кислород получают двумя основными способами: фотохимически в присутствии органических соединений, передающих энергию возбуждения (флуоресцеин, метиленовый голубой и др.), и химически при разложении H_2O_2, пероксокислот, озонидов. Так, при действии хлора на щелочной 30 %-й раствор H_2O_2 наблюдаются ярко-красные вспышки на поверхности раствора, обусловленные образованием возбужденных молекул O_2:



$$H_2O_2 + Cl_2 = 2Cl^- + 2H^+ + O_2\uparrow$$



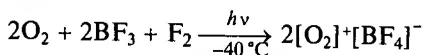
$$H_2O_2 + ClO^- = Cl^- + H_2O + O_2\uparrow$$

Поглощение в видимой части спектра (красно-желто-зеленое) обеспечивает голубой цвет жидкого O_2 в возбужденном состоянии.

В ряду N_2—O_2—F_2 энергия диссоциации (атомизации) равна 945,4, 493,8, 158,8 кДж/моль соответственно. Ослабление прочности молекул приводит к резкому усилению химической активности от азота к кислороду и особенно к фтору. Многие реакции кислорода и фтора экзотермические и протекают самопроизвольно.

Степень окисления кислорода может изменяться в широком интервале: +1/2 (O_2^+), 0 (O_3), –1/3(O_3^-), –1/2 (O_2^-), –1 (O_2^{2-}), –2 (O^{2-}). Молекулярный ион O_2^- присутствует в надпероксидах, O_2^{2-} — в пероксидах, O_2^+ — в солях оксигенила. Ион оксигенила парамагнитный благодаря наличию одного неспаренного электрона на разрыхляющей π^*-орбитали.

Соли катиона оксигенила O_2^+ образуются при взаимодействии кислорода с сильными окислителями и с кислотами Льюиса:



$$2O_2 + 2BF_3 + F_2 \xrightarrow[-40\,°C]{h\nu} 2[O_2]^+[BF_4]^-$$

Они представляют собой летучие твердые вещества, неустойчивые и легко разлагающиеся водой. Их изучение канадским исследователем Н. Бартлеттом привело к открытию соединений инертных газов.

7.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кислород отличается высокой реакционной способностью и окисляет многие простые и сложные вещества при комнатной (и даже при еще более низкой) температуре. Эти реакции могут инициироваться нагреванием, освещением, катализаторами и сопровождаются выделением большого количества теплоты. Особенно сильным окислителем является жидкий кислород — пропитанная им вата при поджигании мгновенно сгорает. Некоторые летучие органические вещества способны самопроизвольно воспламеняться на расстоянии нескольких метров от открытого сосуда с жидким кислородом.

Кислород O_2 непосредственно не реагирует лишь с инертными газами, галогенами (за исключением фтора), серебром, золотом и платиновыми металлами (кроме осмия).

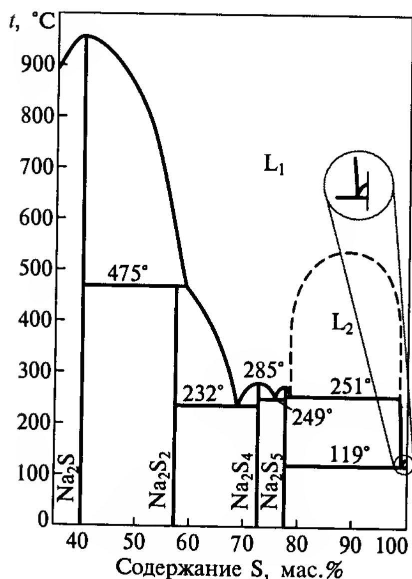


Рис. 7.9. Фазовая диаграмма системы Na—S (L_1, L_2 — две несмешивающиеся жидкие фазы)

При комнатной температуре сера вступает в реакцию лишь с ртутью. Однако химическая активность серы резко усиливается при нагревании, активирующем связи S—S и облегчающем их разрыв. В этих условиях сера непосредственно соединяется с многими простыми веществами, за исключением инертных газов, азота, селена, теллура, золота и иода. Сульфиды азота и золота получают косвенными методами.

При взаимодействии расплавленного натрия с избытком серы образуется смесь продуктов (рис. 7.9). При нагревании часть циклов S_8 раскрывается и в расплаве наряду с полимерными макромолекулами серы присутствует некоторая доля цепей S_8 и S_4. По-видимому, последние обладают повышенной реакционной способностью, так как образующийся сульфид натрия Na_2S, реагируя с избытком серы, дает именно тетрасульфид Na_2S_4, который превращается в дисульфид Na_2S_2 лишь при дальнейшем нагревании. При большем из-

бытке серы может быть получен пентасульфид Na_2S_5*. Интересно, что сульфиды Na_2S_3 и Na_2S_6 не могут быть синтезированы таким способом.

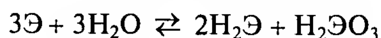
При взаимодействии селена и теллура с металлами образуются селениды и теллуриды, например Cu_2Se, Ga_2Se_3, PbTe.

При температуре выше 200 °С сера и селен с водородом образуют $H_2Э$. Во фторе сера, селен и теллур сгорают с образованием гексафторидов $ЭF_6$. Реакция серы с хлором сильно ускоряется при нагревании: ее продуктами являются S_2Cl_2 и SCl_2. Селен и теллур в этих условиях дают тетрахлорид $ЭCl_4$.

Во влажном воздухе сера медленно окисляется, а при нагревании до 260 °С загорается, превращаясь в сернистый газ, содержащий несколько процентов серного ангидрида. Селен и теллур при нагревании в кислороде также образуют диоксиды.

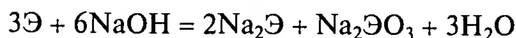
Реакционная способность серы определяется особенностью строения и прочностью связи S—S в молекулах S_n. Циклические молекулы S_8 в твердой сере менее активны, чем бирадикальные цепочки S_8, образующиеся в расплаве при 180 °С (см. разд. 7.1). Получаемая фотолизом паров атомарная сера отличается очень высокой реакционной способностью. Как и для молекулярного кислорода, для молекулярной серы возможны триплетное и синглетное электронные состояния, обусловливающие разную химическую активность серы. Основное триплетное состояние с двумя неспаренными электронами на 110,52 кДж/моль ниже возбужденного синглетного состояния со спаренными электронами. Например, парафиновые углеводороды инертны к триплетной сере, но реагируют с синглетной, образуя тиоспирты — меркаптаны RSH.

Подобно галогенам сера, селен и теллур диспропорционируют в воде:



$$3Э + 3H_2O \rightleftarrows 2H_2Э + H_2ЭO_3$$

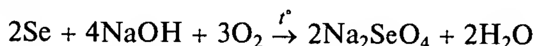
Равновесие смещается в сторону продуктов реакции при кипячении в щелочном растворе:



$$3Э + 6NaOH = 2Na_2Э + Na_2ЭO_3 + 3H_2O$$

Скорость реакции серы со щелочью возрастает при добавлении небольшого количества спирта, который обеспечивает лучшее смачивание серы раствором щелочи. Побочными продуктами этой реакции являются полисульфиды, возникающие при реакции серы с сульфидом Na_2S, и тиосульфат Na_2SO_3 — продукт взаимодействия сульфита с серой.

В расплавах щелочей сера, селен и теллур могут быть окислены до высшей степени окисления:



$$2Se + 4NaOH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2SeO_4 + 2H_2O$$

Сера и селен не реагируют с водными растворами кислот, хотя растворяются в концентрированных серной и азотной кислотах:



$$Se + 4HNO_3(конц.) = H_2SeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

Теллур также инертен к кислотам-неокислителям. Разбавленная азотная кислота окисляет его до теллуристой кислоты H_2TeO_3, концентрированная — до оксогид-

* *Corset J.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 2917.

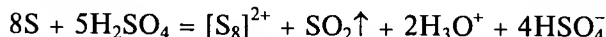
Многоатомные катионы серы, селена и теллура. С сильными кислотами Льюиса сера и селен способны проявлять свойства основания. Так, известен аддукт $SbCl_3 \cdot S_8$, в котором сурьма координирована четырьмя атомами серы.

При растворении халькогенов (S, Se, Te) в олеуме, фторсульфоновой кислоте или безводных высших фторидах мышьяка и сурьмы образуются ярко-окрашенные растворы, цвет которых (желтый, синий, красный) зависит от концентрации серного ангидрида олеума и продолжительности реакции. В 1960-е гг. усилиями Гиллеспи с сотр. было установлено, что в этих растворах присутствуют различные многоатомные катионы сложного состава и структуры:



$$8Se + 3AsF_5 = [Se_8]^{2+}[AsF_6]_2^- + AsF_3$$

Ярко-синие растворы серы в олеуме содержат циклические катионы $[S_8]^{2+}$ (рис. 7.10):



$$8S + 5H_2SO_4 = [S_8]^{2+} + SO_2\uparrow + 2H_3O^+ + 4HSO_4^-$$

Поперек цикла (ровно по его середине) проходит самая длинная из известных связь S—S (0,283 нм). Строение катиона промежуточное между коронообразным циклом S_8 и циклом S_4N_4 (см. разд. 6.9). Аналогично построены катионы $[Se_8]^{2+}$ и $[Te_8]^{2+}$. Растворы, содержащие $[Se_8]^{2+}$, имеют зеленый цвет, а $[Te_8]^{2+}$ — бесцветные.

При реакции SbF_5 с избытком Se в жидком SO_2 получены темно-красные кристаллы $Se_{10}(SbF_6)_2$. Катион $[Se_{10}]^{2+}$ построен из цикла Se_6, соединенного посередине поперечной цепочкой из четырех атомов Se.

Растворы серы в олеуме, содержащие плоскоквадратные катионы $[S_4]^{2+}$, имеют ярко-желтую окраску. Аналогичные катионы селена и теллура образуют желтые и красные растворы соответственно.

Соединение $[S_{19}]^{2+}[AsF_6]_2^-$, образующее ярко-красные растворы, содержит катион $[S_{19}]^{2+}$, в структуре которого два семизвенных цикла, соединенных цепочкой из пяти атомов серы: $S_7^+—(S)_5—S_7^+$.

Окислением теллура с помощью AsF_5 получены коричневые кристаллы $Te_6(AsF_6)_4 \cdot 2AsF_3$. Входящий в состав этого вещества катион $[Te_6]^{4+}$ имеет форму тригональной призмы.

Помимо гомоатомных катионов существуют многочисленные смешанные катионы, в состав которых дополнительно входят атомы других халькогенов ($[TeSe_3]^{2+}$, $[Te_2S_4]^{2+}$ и др.) и галогенов ($[S_7I]^+$, $[S_7F]^+$ и др.).

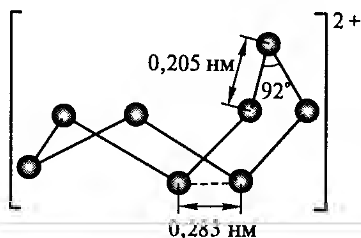


Рис. 7.10. Строение катиона S_8^{2+} в структуре $[S_8]^{2+}[AsF_6]_2^-$

роксонитрата $Te_2O_3(OH)NO_3$, а хлорноватая кислота — до ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6.

Полоний стоит в ряду напряжений левее водорода — он легко растворяется в кислотах с образованием розовых солей полония(II) ($PoCl_2$), которые довольно быстро окисляются до соединений полония(IV) ($PoCl_4$), имеющих желтую окраску. Окисление происходит как под действием окислителей (кислорода воздуха), так и вследствие радиолиза (радиоактивного разложения воды).

7.6. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 16-Й ГРУППЫ

Известны гидриды всех халькогенов за исключением гидрида полония, который получен лишь в следовых количествах и практически не охарактеризован. Свойства воды рассмотрены в гл. 1.

7.6.1. Строение молекул и физические свойства

Традиционно в рамках метода валентных связей атомам кислорода в H_2O приписывают состояние sp^3-гибридизации. Можно предположить, что угол НОН между гибридными орбиталями должен быть близок к тетраэдрическому; фактически он равен 104,5°. В приближении метода валентных связей уменьшение угла НОН объясняется взаимным отталкиванием двух неподеленных электронных пар кислорода. Описание строения молекулы H_2O методом молекулярных орбиталей (гл. 1) свидетельствует о неравноценности двух неподеленных электронных пар.

Уменьшение угла НЭН в ряду $H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te$ до 90° можно объяснить ослаблением взаимодействия АО *ns* и np_z с ростом размеров атомов халькогенов и уменьшением отталкивания между атомами водорода. Понижение прочности связей Э—Н и устойчивости молекул $H_2Э$ при движении вниз по группе связано с ростом размеров *np*-орбиталей халькогенов и уменьшением их перекрывания с 1*s*-орбиталями атомов водорода. По мере увеличения размера атомов халькогенов длина связи Н—Э растет, энергия связи, энергия образования ΔG_f° и термодинамическая стабильность молекул $H_2Э$ уменьшаются.

Все гидриды $H_2Э$ (Э = S, Se, Te) являются ядовитыми газами с неприятным запахом. Лучше всего в воде растворим селеноводород. Растворы H_2S и H_2Te, насыщенные при комнатной температуре, имеют концентрацию примерно 0,1 моль/л (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Свойства гидридов $H_2Э$

Свойство	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Длина связи Э—Н, нм	0,0957	0,1336	0,1460	0,1690
Энергия связи Э—Н, кДж/моль	463	347	276	238
Угол НЭН, град	104,5	92,1	91,0	90,0
Дипольный момент, D	1,844	0,920	0,240	
ΔG_f, кДж/моль	–237,24 (ж.)	–33,8 (г.)	19,7 (г.)	85,07 (г.)
$t_{пл}$, °С	0	–86	–66	–51
$t_{кип}$, °С	100	–60	–41	–2
Растворимость в воде, мл в 100 г H_2O		2,58 (20 °С)	270 (25 °С)	100 (0 °С)
Константа диссоциации:				
$H_2Э + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HЭ^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$*	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$HЭ^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Э^{2-}$		$7,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$12,6 \cdot 10^{-11}$

* Константа автопротолиза.

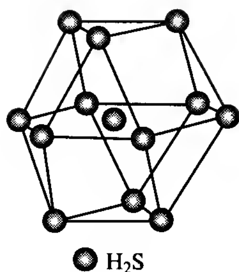
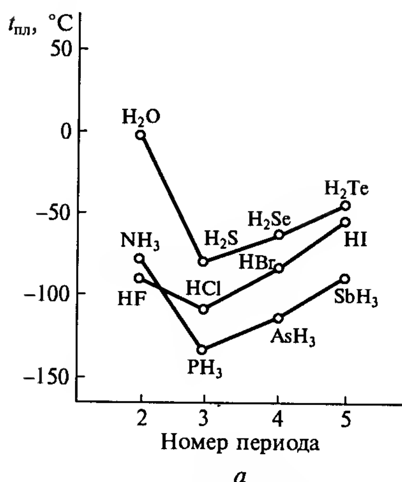


Рис. 7.11. Фрагмент структуры твердого сероводорода (каждая молекула H_2S имеет 12 ближайших соседей)



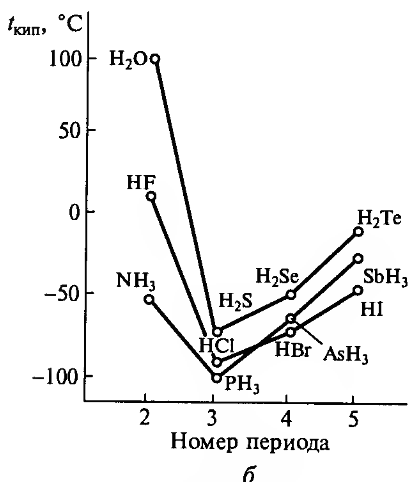
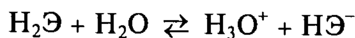


Рис. 7.12. Изменение температуры плавления (*а*) и температуры кипения (*б*) водородных соединений элементов 15-й, 16-й, 17-й групп

С ростом массы и размеров молекул H_2S, H_2Se, H_2Te усиливается межмолекулярное взаимодействие, в результате чего повышаются их температуры плавления и кипения. Твердые халькогеноводороды также состоят из отдельных молекул (рис. 7.11). Аномально высокие температуры фазовых переходов воды объясняются сильным межмолекулярным взаимодействием за счет образования водородных связей (рис. 7.12).

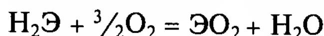
7.6.2. Химические свойства

В водных растворах гидриды $H_2Э$ ведут себя как слабые двухосновные кислоты. Сила кислот возрастает от серы к теллуру благодаря понижению энергии связи Э—Н и облегчению ее разрыва при протолитическом взаимодействии с водой (табл. 7.4):



$$H_2Э + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HЭ^-$$

Халькогеноводороды сгорают на воздухе с образованием диоксидов:



$$H_2Э + {}^3/_2O_2 = ЭO_2 + H_2O$$

но при недостатке окислителя могут быть получены и простые вещества.

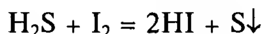
В кислых растворах $H_2Э$ ведут себя как мягкие восстановители. Восстановительные свойства $H_2Э$ усиливаются при переходе от H_2O к H_2Po, о чем свиде-

тельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 7.5).

Кислород, галогены и другие типичные окислители (HNO_3, $KMnO_4$, $KClO_3$) окисляют халькогеноводороды. Сероводород в зависимости от условий может окисляться в водном растворе до серы, сернистого газа, тиосульфата, политионатов, серной кислоты:



$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$



$$H_2S + I_2 = 2HI + S\downarrow$$

Интересно, что в газовой фазе последняя реакция протекает в обратном направлении, так как иодоводород термически менее устойчив по сравнению с H_2S. Струю сероводорода можно поджечь, используя диоксид свинца, так как реакция



$$3PbO_2 + 4H_2S = 3PbS + SO_2\uparrow + 4H_2O$$

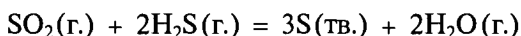
сопровождается выделением большого количества теплоты.

Таблица 7.5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Реакция	$E°$, В
$^1/_2O_2$(г.) + $2H^+$ + $2e^-$ = H_2O(ж.)	+1,229
S(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2S(г.)	+0,174
S(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2S(р.)	+0,144
Se(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2Se(г.)	−0,082
Se(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2Se(р.)	−0,155
Te(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2Te(г.)	−0,441
Te(тв.) + $2e^-$ + $2H^+$ = H_2Te(р.)	−0,464
Po(тв.) + $2e^-$ = Po^{2-}	−1,400

Взаимодействие сероводорода с диоксидом серы являлось предметом тщательного изучения, так как эта реакция используется для регенерации серы из отходящих газов металлургического и сернокислотного производства. В газовой фазе происходит сопропорционирование с образованием мелкодисперсного порошка серы:



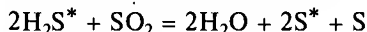
$$SO_2(г.) + 2H_2S(г.) = 3S(тв.) + 2H_2O(г.)$$

С этим процессом связано образование самородной серы при вулканических процессах. При проведении этой реакции в водной среде образуется мутный раствор (*жидкость Вакенродера*), содержащий политионовые кислоты, коллоидную серу, растворенный сернистый газ, некоторое количество серной кислоты и другие вещества. Жидкость Вакенродера обладает восстановительными свойствами. При одновременном пропускании сернистого газа и сероводорода через раствор щелочи образуется тиосульфат:

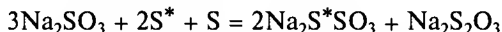


$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$$

Использование меченых атомов позволило установить механизм этой реакции:



$$2H_2S^* + SO_2 = 2H_2O + 2S^* + S$$



$$3Na_2SO_3 + 2S^* + S = 2Na_2S^*SO_3 + Na_2S_2O_3$$

Таким образом было установлено, что 2/3 атомов S в тиосульфате происходят из H_2S, а 1/3 — из SO_2.

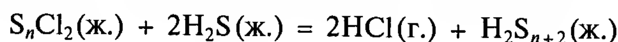
Для серы свойственно образование *полисульфанов* H_2S_n. Соединения с числом атомов серы $n = 2 - 8$ выделены в индивидуальном состоянии, более высокие гомологи — в виде смесей. Для селена и теллура известны полиселениды Na_2Se_4

и полителлуриды Na_2Te_6. Отвечающие им водородные соединения не выделены.

Полисульфаны синтезируют с помощью реакций



$$Na_2S_n(р.) + 2HCl(р.) = 2NaCl(р.) + H_2S_n(р.) \quad (n = 4-6)$$



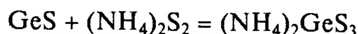
$$S_nCl_2(ж.) + 2H_2S(ж.) = 2HCl(г.) + H_2S_{n+2}(ж.)$$

Молекулы полисульфанов образованы неразветвленными цепочками из атомов серы. Их прочность, температура кипения, вязкость, окраска закономерно изменяются с удлинением цепи. Они неустойчивы, легко окисляются и диспропорционируют на H_2S и свободную серу.

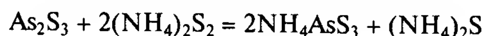
Дисульфан H_2S_2 представляет собой желтоватую, цвета оливкового масла жидкость с удушливым запахом ($t_{пл} = -88\,°C$, $t_{кип} = 75\,°C$), медленно разлагающуюся водой на серу и сероводород. Он является аналогом пероксида водорода H_2O_2, имеет близкое строение и проявляет окислительные свойства.

Дисульфан и другие полисульфаны способны образовывать с металлами не только соли — полисульфиды (например, FeS_2 — дисульфид железа(II)), но и комплексные соединения, в которых полисульфидные анионы играют роль концевых и мостиковых лигандов, координирующих металл одним или обоими атомами серы, например $[Mo_2O_2S_2(S_2)_2]^{2-}$, $[Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2]$, $[Ru_2(NH_3)_{10}S_2]$, $[Ti(C_5H_5)_2(S_5)]$ и др.

Полисульфиды используют в лабораторной практике для окисления низших сульфидов германия, олова, мышьяка и сурьмы до тиопроизводных Ge(IV), Sn(IV), As(V) и Sb(V):



$$GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2GeS_3$$



$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = 2NH_4AsS_3 + (NH_4)_2S$$

7.6.3. Получение

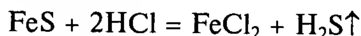
Халькогеноводороды получают действием воды на халькогенид алюминия:



$$Al_2Se_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2Se\uparrow$$

Селеноводород и особенно теллуроводород легко разлагаются, последний неустойчив в присутствии даже следов влаги воздуха.

Сероводород и селеноводород также получают по реакции разбавленной кислоты с халькогенидом железа(II):



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

или прямым синтезом — пропуская водород над расплавленной серой или селеном. Удобным методом их получения является нагревание смеси парафина с серой (селеном).

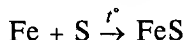
Водородные соединения селена и теллура не находят промышленного применения в связи с их низкой устойчивостью и высокой токсичностью. Сероводород идет на производство серы, сульфитов, тиосульфатов и серной кислоты, сераорганических соединений, в лабораторной практике — для осаждения сульфидов.

7.6.4. Сульфиды, селениды и теллуриды металлов

Сульфиды, селениды и теллуриды цветных металлов встречаются в природе как минералы и руды и служат сырьем для получения металлов. На различной

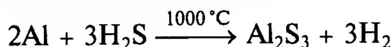
растворимости сульфидов в растворах с регулируемой кислотностью основаны методы разделения и аналитического определения металлов.

Для получения халькогенидов металлов используют прямое взаимодействие простых веществ при нагревании в инертной атмосфере:



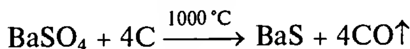
$$Fe + S \xrightarrow{t^\circ} FeS$$

действие газообразного сероводорода на металлы:

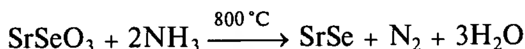


$$2Al + 3H_2S \xrightarrow{1000\,^\circ C} Al_2S_3 + 3H_2$$

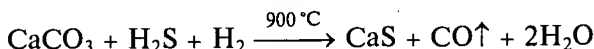
восстановление твердых солей оксокислот:



$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{1000\,^\circ C} BaS + 4CO\uparrow$$

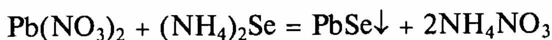


$$SrSeO_3 + 2NH_3 \xrightarrow{800\,^\circ C} SrSe + N_2 + 3H_2O$$



$$CaCO_3 + H_2S + H_2 \xrightarrow{900\,^\circ C} CaS + CO\uparrow + 2H_2O$$

Малорастворимые халькогениды металлов осаждают из их растворимых солей действием гидридов $H_2Э$ или растворов $(NH_4)_2Э$, например:



$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2Se = PbSe\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Кристаллические сульфиды также получают осаждением растворами тиомочевины.

Рассмотрим в первом приближении процесс осаждения труднорастворимых сульфидов двухвалентных металлов из растворов их солей при действии газообразного сероводорода.

В насыщенном водном растворе H_2S концентрация протонов определяется растворимостью сероводорода и его константами диссоциации: *

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1{,}05 \cdot 10^{-7},\ K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}23 \cdot 10^{-13}$$

$$K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}05 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}23 \cdot 10^{-13} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$$

Отсюда следует, что $[H^+]^2[S^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-20} \cdot [H_2S] = 1{,}3 \cdot 10^{-21}$. Поскольку K_2 меньше K_1 на шесть порядков, то основной вклад в концентрацию $[H^+]$ в растворе H_2S вносит K_1. Таким образом

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{1{,}05 \cdot 10^{-7} \cdot [H_2S]} \approx 10^{-4}$$

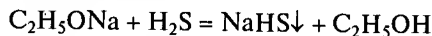
При подстановке этого значения в соотношение $[H^+]^2[S^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-21}$ получаем, что концентрация ионов S^{2-} в насыщенном растворе H_2S равна $\approx 1{,}3 \cdot 10^{-13}$. Таким образом, из 0,01 М растворов солей будут осаждаться сульфиды двухвалентных металлов, произведение растворимости которых меньше $[M^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-13} = 1{,}3 \cdot 10^{-15}$.

Растворимость сульфидов в воде изменяется в очень широком диапазоне. Кроме температуры, на растворимость особенно сильно влияют pH раствора и давление H_2S. На этом основаны некоторые схемы разделения металлов. В зависимости

от произведения растворимости (ПР) и способности растворяться в воде, кислотах-неокислителях, кислотах-окислителях и сульфиде аммония сульфиды разделяют на четыре важнейшие группы (табл. 7.6).

В воде хорошо растворимы лишь сульфиды щелочных металлов, аммония и бария. Их водные растворы вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию.

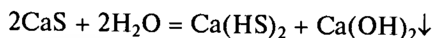
Гидрат $Na_2S \cdot 9H_2O$ можно получить из гидроксида натрия и сероводорода. Безводный сульфид получают прямым синтезом в жидком аммиаке, а гидросульфид — пропуская сухой сероводород через свежеприготовленный (растворением натрия в абсолютном этаноле) раствор этилата натрия:



$$C_2H_5ONa + H_2S = NaHS\downarrow + C_2H_5OH$$

Кислый сульфид NaHS выпадает в осадок, так как практически нерастворим в абсолютном спирте.

Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ существует лишь в растворах, которые готовят, насыщая сероводородом водный раствор аммиака. Сульфид кальция CaS малорастворим в воде; его раствор, насыщенный при температуре 0 °С (концентрация 0,13 %), медленно гидролизуется:



$$2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2\downarrow$$

Сульфиды магния, а также трехвалентных алюминия, галлия, железа и хрома не могут быть получены из водных растворов вследствие полного необратимого гидролиза.

Ионные халькогениды щелочных металлов имеют структуру типа антифлюорита M_2S (M = Li, Na, K, Rb, Cs), где каждый атом S окружен кубом из 8 атомов M и каждый атом M — тетраэдром из 4 атомов S, а халькогениды MS (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, лантаниды) — структуру типа NaCl, где каждый атом M или S окружен октаэдром из атомов другого сорта. При усилении ковалентного характера связи металл—халькоген в сульфидах MS реализуются структуры с меньшими координационными числами. Для большинства монохалькогенидов (например, FeS, TiS) характерна структура типа NiAs, в которой каждый атом халькогена окружен тригональной призмой из шести атомов M, а окружение каждого атома M состоит из 8 (6 + 2) атомов халькогенов (рис. 7.13). Структура многих дихалькогенидов MS_2 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Ru) построена

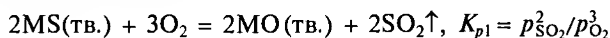
Таблица 7.6

Классификация сульфидов металлов

Сульфиды, растворимые в воде	Сульфиды, растворимые в HCl(разб.)	Сульфиды, растворимые в HNO_3	Сульфиды, растворимые в HNO_3 и $(NH_4)_2S$
Сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония	MnS (ПР $2{,}5 \cdot 10^{-10}$)	Ag_2S (ПР $6{,}3 \cdot 10^{-50}$)	As_2S_3 (ПР $2{,}0 \cdot 10^{-23}$)
	FeS (ПР $5{,}0 \cdot 10^{-18}$)	CdS (ПР $1{,}6 \cdot 10^{-28}$)	Sb_2S_3 (ПР $4{,}0 \cdot 10^{-29}$)
	ZnS (ПР $1{,}6 \cdot 10^{-24}$)	HgS* (ПР $1{,}6 \cdot 10^{-52}$)	SnS_2
	CoS (ПР $4{,}0 \cdot 10^{-21}$)	CuS (ПР $6{,}3 \cdot 10^{-36}$)	GeS_2
	NiS (ПР $3{,}2 \cdot 10^{-19}$)	PbS (ПР $2{,}5 \cdot 10^{-27}$)	As_2S_5
	Tl_2S (ПР $1{,}2 \cdot 10^{-24}$)	SnS (ПР $2{,}5 \cdot 10^{-27}$)	Sb_2S_5 (ПР $1{,}0 \cdot 10^{-30}$)
	La_2S_3 (ПР $2{,}0 \cdot 10^{-13}$)	Bi_2S_3 (ПР 10^{-97})	MoS_3

* Растворим лишь в «царской водке»

Окисление твердых сульфидов кислородом. Процессы получения многих металлов сводятся к переработке их сульфидов. При взаимодействии сульфидов металлов, например MS, с кислородом в зависимости от условий теоретически возможно образование оксидов:



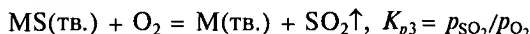
$$2MS(тв.) + 3O_2 = 2MO(тв.) + 2SO_2\uparrow,\quad K_{p1} = p^2_{SO_2}/p^3_{O_2}$$

сульфатов:



$$MS(тв.) + 2O_2 = MSO_4(тв.),\quad K_{p2} = p^{-2}_{O_2}$$

или металлов (Ag, Hg):



$$MS(тв.) + O_2 = M(тв.) + SO_2\uparrow,\quad K_{p3} = p_{SO_2}/p_{O_2}$$

Условия образования конечных продуктов можно оценить с помощью диаграммы парциальных давлений* (рис. 7.14), построенной в логарифмических координатах для трехкомпонентной системы M—S—O_2 при постоянной температуре.

В соответствии с правилом фаз Гиббса C = K + 2 – Ф, где K — число компонентов; 2 — число внешних параметров (P и t); Ф — число фаз, находящихся в равновесии; C — число независимых степеней свободы (p_{SO_2} и p_{O_2}). В зависимости от числа фаз система M—S—O_2 может быть би-, моно- и нонвариантной. В областях устойчивости отдельных фаз M, MS, MO и MSO_4 система является бивариантной: C = 3 + 1 – 2 = 2 (Ф = 2 (твердая фаза + пар), t = const и переменные p_{SO_2} и p_{O_2} можно изменять независимо друг от друга). Линии AB, BC, CD, CE, BF определяют границы (p_{O_2}, p_{SO_2}) устойчивости указанных фаз и представляют зависимость $p_{SO_2} = f(p_{O_2})$ при t = const для моновариантных равновесий MS(тв.) + M(тв.) + пар, MS(тв.) + + MO(тв.) + пар, MS(тв.) + MSO_4(тв.) + пар, MO(тв.) + MSO_4(тв.) + пар, M(тв.) + MO(тв.) + пар соответственно. Тангенс угла наклона линий моновариантного равновесия нетрудно определить с помощью констант равновесия K_{p1}, K_{p2}, K_{p3}. Для линии BC, например, получаем $p_{SO_2} = (K_{p1}p^3_{O_2})^{1/2}$, а в логарифмических координатах $\lg p_{SO_2} = 0{,}5\lg K_{p1} + 1{,}5\lg p_{O_2}$, т.е. тангенс угла наклона линии BC составляет 1,5. В точке C на рис. 7.14 в равновесии находятся четыре фазы (Ф = 4, MS(тв.) + MSO_4(тв.) + MO(тв.) + пар), поэтому система оказывается нонвариантной: C = 3 + 1 – 4 = 0.

Используя диаграмму p_{SO_2}—p_{O_2} (см. рис. 7.14), можно оценить состав продуктов окисления сульфидов M(II) в различных условиях. Например, при давлении $p_{O_2} \sim 10^{-8}$ атм и $p_{SO_2} \sim 2\cdot10^{-4}$ атм (точка a) сульфид металла MS окисляется до оксида MO, а при $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ атм и $p_{SO_2} \sim 10$ атм (точка b) — до сульфата MSO_4.

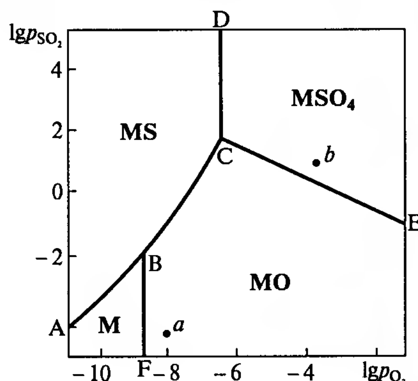


Рис. 7.14. Диаграмма парциальных давлений p_{SO_2}—p_{O_2} для системы сульфид металла—кислород

---

* *Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малова Ф.С.* Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. — М.: Металлургия, 1984.

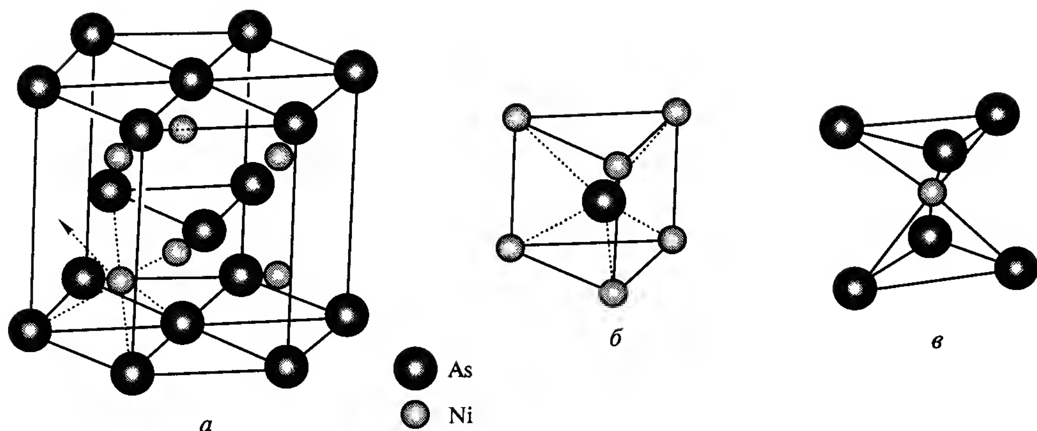
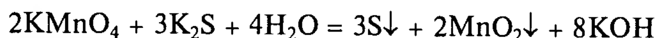


Рис. 7.13. Структура арсенида никеля NiAs:

а — общий вид; *б* — координационный полиэдр катиона (тригональная призма); *в* — координационный полиэдр аниона (тригональная антипризма)

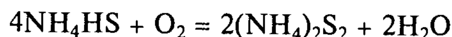
в виде трехмерного каркаса из атомов M и дискретных ионов S^{2-}, имеющих форму «гантелей» (структурные типы пирита и марказита).

Сульфиды (особенно, растворимые в воде) являются сильными восстановителями:



$$2KMnO_4 + 3K_2S + 4H_2O = 3S\downarrow + 2MnO_2\downarrow + 8KOH$$

Гидросульфид аммония при хранении на воздухе желтеет вследствие образования полисульфидов:



$$4NH_4HS + O_2 = 2(NH_4)_2S_2 + 2H_2O$$

Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов при нагревании на воздухе превращаются в сульфаты.

Сульфиды щелочных металлов, особенно Na_2S, используют в кожевенном производстве, в сухих батареях Li/S и Na/S, а также при обогащении металлических руд отделением их от пустой породы флотацией. Халькогениды металлов обладают полупроводниковыми свойствами и используются в фотоэлектронных (фотоприемники, лазеры, люминофоры и т. п.) устройствах и термоэлектрических преобразователях.

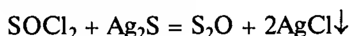
7.7. ОКСИДЫ ХАЛЬКОГЕНОВ

Среди оксидов халькогенов наибольшее значение имеют диоксиды $ЭO_2$ и триоксиды $ЭO_3$.

Для серы известно также несколько неустойчивых низших оксидов.

Если через сернистый газ, находящийся под давлением 0,1 мм рт. ст., пропустить электрический разряд, часть молекул SO_2 превращается в низшие оксиды SO, S_2O, S_2O_2. Все они крайне неустойчивы и не получены в индивидуальном виде. При попытке выделения распадаются на сернистый газ и серу.

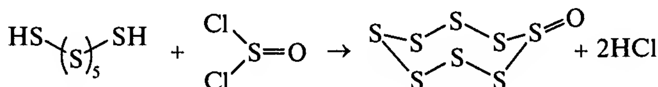
Оксид S_2O также образуется в небольших количествах при пропускании паров тионилхлорида $SOCl_2$ над сульфидом серебра:



$$SOCl_2 + Ag_2S = S_2O + 2AgCl\downarrow$$

или при горении серы в кислороде при 8 мм рт. ст.

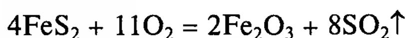
Более устойчивым является оксид S_8O, в структуре которого содержится цикл S_8. Оксид S_8O представляет собой оранжевые кристаллы, плавящиеся с разложением при 78 °С, его получают из H_2S_7 и $SOCl_2$:



или окислением S_8 трифторуксусной кислотой CF_3COOH.

7.7.1. Получение и физические свойства диоксидов $ЭO_2$

Диоксид серы SO_2 — сернистый газ — синтезируют сжиганием серы на воздухе или окислением сульфидов:



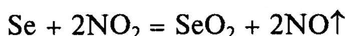
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

а также действием 70 %-ной H_2SO_4 на сульфиты металлов:



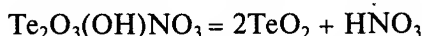
$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

Диоксид селена образуется при сжигании селена на воздухе или в атмосфере NO_2:



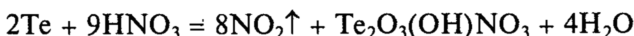
$$Se + 2NO_2 = SeO_2 + 2NO\uparrow$$

Диоксид теллура TeO_2 получают разложением оксогидроксонитрата:



$$Te_2O_3(OH)NO_3 = 2TeO_2 + HNO_3$$

являющегося продуктом взаимодействия теллура с концентрированной азотной кислотой:



$$2Te + 9HNO_3 = 8NO_2\uparrow + Te_2O_3(OH)NO_3 + 4H_2O$$

Оксид полония PoO_2 можно получить нагреванием металла на воздухе.

Физические свойства диоксидов халькогенов $ЭO_2$ представлены в табл. 7.7. С увеличением размера атома халькогена Э возрастает длина связи Э—О и усили-

Таблица 7.7

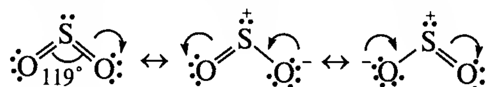
Свойства диоксидов $ЭO_2$

Свойство	SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
Длина связи Э—О, нм	0,143	0,161	0,183	
Угол ОЭО, град	119,3	125,0	110,0	
Дипольный момент, D	1,67	2,70		
ΔG_f°, кДж/моль	–300 (г.)	–172 (тв.)	–265 (тв.)	–192 (тв.)
$t_{пл}$, °С	–75	337 (возг.)	733	552 (разл.)
$t_{кип}$, °С	–10	—	1257	—

вается межмолекулярное взаимодействие: при стандартных условиях SO_2 — газ, а SeO_2, TeO_2 и PoO_2 — твердые вещества.

Диоксид серы SO_2 — бесцветный тяжелый токсичный газ с удушливым запахом. При температуре −10 °С он сжижается. Жидкий сернистый ангидрид — бесцветная подвижная жидкость, хорошо растворяющая серу, иод, жиры.

Молекула SO_2 изоэлектронна молекуле озона и также имеет угловую форму:



Однако в отличие от озона кратность связи S—O равна двум, т. е. основной вклад вносит первая резонансная структура. Средняя энергия связи S—O (548 кДж/моль) больше, чем в неустойчивой молекуле SO (524 кДж/моль), образующейся при восстановлении SO_2 парами серы в тлеющем разряде.

С увеличением размеров атомов Э и атомных орбиталей в ряду S—Se—Te—Po ослабевает π-связывание и понижается прочность связи Э=O. Это проявляется в строении твердых диоксидов $ЭO_2$. Кристаллы диоксида серы, устойчивые при температуре ниже −75 °С, содержат дискретные молекулы SO_2. В отличие от сернистого газа диоксид селена и диоксид теллура при комнатной температуре — твердые вещества. SeO_2 представляет собой бесцветные, легко возгоняющиеся ($t_{возг}$ = 317 °С) иглы с неприятным запахом «гнилой редьки». Твердый SeO_2 построен из бесконечных цепочек, в которых атомы Se окружены тремя атомами O в виде пирамиды SeO_3 с концевым атомом кислорода (рис. 7.15, *а*). В двух полиморфных модификациях оксида TeO_2 (α и β) содержатся группы TeO_4 в форме искаженных тетраэдров, соединенных общими ребрами (рис. 7.15, *б*). С ростом радиуса возрастает степень ионности связи и увеличиваются координационные числа атомов халькогенов в диоксидах от 2 (SO_2) до 3 (SeO_2), 4 (TeO_2) и 8 (PoO_2). Оксид полония PoO_2 имеет ионную кристаллическую решетку типа флюорита (CaF_2).

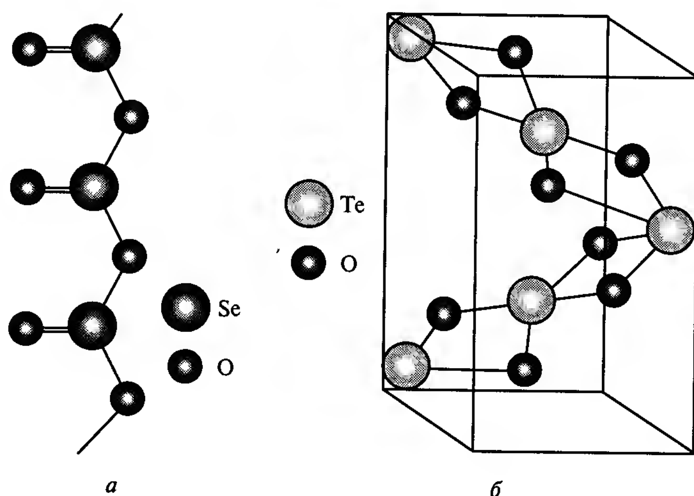
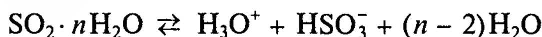


Рис. 7.15. Строение диоксидов селена (*а*) и теллура (*б*)

7.7.2. Химические свойства диоксидов $ЭO_2$

Угловое строение SO_2 и локализация электронной пары на атоме серы объясняют полярность молекулы и ее высокую реакционную способность.

Сернистый газ хорошо растворим в воде (40 объемов в 1 объеме H_2O при 20 °C, т.е. около 10 % по массе) с образованием гидратов $SO_2 \cdot nH_2O$. Вследствие частичной диссоциации:



$$SO_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3^- + (n-2)H_2O$$

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-][H_3O^+]}{[\text{весь растворенный } SO_2] - [HSO_3^-]} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

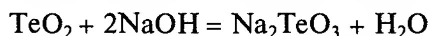
раствор приобретает кислую реакцию, но в индивидуальном виде H_2SO_3 не выделена из-за ее неустойчивости. При охлаждении ниже 0 °C из растворов сернистого газа кристаллизуются твердые клатраты $SO_2 \cdot 6H_2O$, в которых молекулы SO_2 размещаются в пустотах льда.

С увеличением размера атома халькогена в ряду SeO_2—TeO_2—PoO_2 ослабевают кислотные и, наоборот, усиливаются основные свойства. Твердый диоксид селена хорошо растворим в воде, и при этом образуется селенистая кислота:



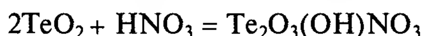
$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

Оксиды TeO_2 и PoO_2 в воде не растворяются в силу высокой энергии кристаллической решетки. Диоксид теллура, подобно сернистому и селенистому ангидриду, взаимодействует со щелочами, образуя теллуриты металлов:



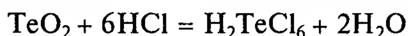
$$TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$$

В то же время он, проявляя амфотерные свойства, реагирует с кислотами-окислителями:



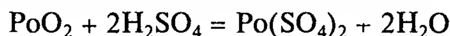
$$2TeO_2 + HNO_3 = Te_2O_3(OH)NO_3$$

а за счет комплексообразования — и с соляной кислотой:



$$TeO_2 + 6HCl = H_2TeCl_6 + 2H_2O$$

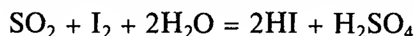
Диоксид полония с щелочами взаимодействует лишь при сплавлении, а в реакциях с кислотами проявляет основные свойства:



$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O$$

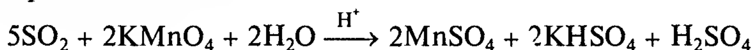
PoO_2 легко растворяется в галогеноводородных кислотах HX, образуя соли PoX_4 и комплексы $[PoX_6]^{2-}$ и не участвует в окислительно-восстановительных реакциях.

Для диоксидов серы, селена и теллура характерна окислительно-восстановительная двойственность. Восстановительные свойства наиболее выражены у SO_2 и TeO_2. Так, сернистый газ обесцвечивает иодную воду:



$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

и раствор перманганата калия:



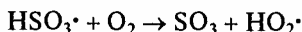
$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

Химия атмосферы. Окислительно-восстановительные процессы в атмосфере протекают по свободно-радикальному механизму. Важнейшим окислителем является радикал ·OH, образующийся при взаимодействии озона с водяным паром. Гидроксильный радикал окисляет содержащиеся в атмосфере углеводороды (метан) и сернистый газ:



$$SO_2 + \cdot OH \rightarrow HSO_3\cdot$$

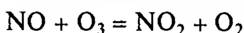
Радикал гидросульфита окисляется кислородом в серный ангидрид:



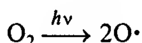
$$HSO_3\cdot + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2\cdot$$

который, взаимодействуя с водяным паром, превращается в серную кислоту. Возможно и прямое окисление SO_2 в SO_3 на мельчайших частичках пыли, содержащих примеси соединений железа и других металлов, играющих роль катализатора. Основные пути превращения сернистого газа в атмосфере представлены на рис. 7.16.

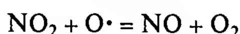
Большое внимание в современных исследованиях химии атмосферы уделяется проблеме разрушения озонового слоя. С развитием авиации и космической техники в верхних слоях атмосферы возросла концентрация оксидов азота — продуктов сгорания ракетного топлива. Оксид азота NO разрушает озон, превращаясь в NO_2, который в свою очередь вновь восстанавливается до NO при взаимодействии с кислородом. Это приводит к каталитическому разрушению озонового слоя:



$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

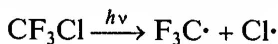


$$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O\cdot$$

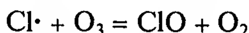


$$NO_2 + O\cdot = NO + O_2$$

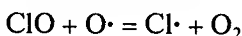
Аналогично действует атомарный хлор, образующийся при фотолизе фторхлоруглеводородов — фреонов, используемых в качестве хладагентов:



$$CF_3Cl \xrightarrow{h\nu} F_3C\cdot + Cl\cdot$$



$$Cl\cdot + O_3 = ClO + O_2$$



$$ClO + O\cdot = Cl\cdot + O_2$$

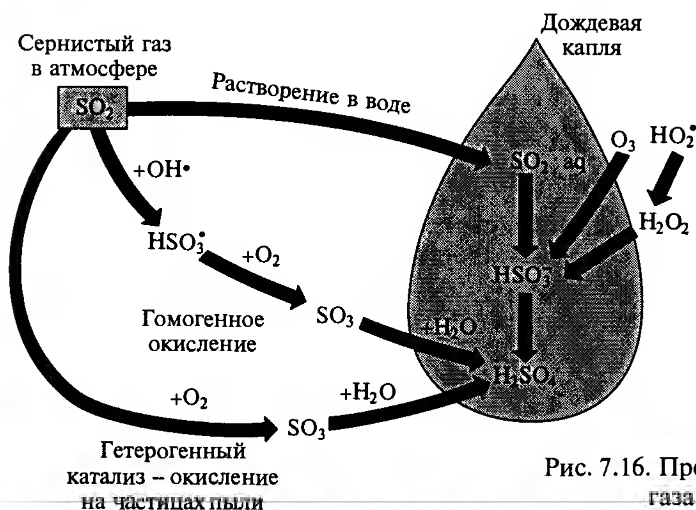


Рис. 7.16. Превращение сернистого газа в атмосфере

окисляется хлором в хлорид сульфурила SO_2Cl_2, а кислородом — в серный ангидрид.

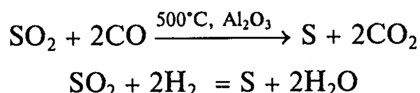
Важнейшим технологическим процессом в производстве серной кислоты является окисление SO_2 кислородом при 400—620 °С в присутствии катализатора ($V_2O_5 + K_2O$):



$$SO_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows SO_3,\ \Delta H^\circ = -95{,}6 \text{ кДж/моль}$$

Константа равновесия процесса быстро уменьшается при повышении температуры. Поэтому для окисления с максимальным выходом SO_2 необходимы невысокие температуры (450 °С) и катализатор.

Окислительные свойства SO_2 проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями:



$$SO_2 + 2CO \xrightarrow{500^\circ C,\ Al_2O_3} S + 2CO_2$$

$$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O$$

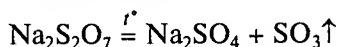
Молекула SO_2 может быть и донором, и акцептором электронной пары. Донорные свойства сернистого газа обусловлены присутствием в его молекуле неподеленной электронной пары и проявляются в способности образовывать комплексные соединения, например $[Fe_2(CO)_8(\mu\text{-}SO_2)]$, $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]Cl$. В зависимости от природы металла и условий синтеза молекула SO_2 может присоединяться к атому металла через атом серы или атом кислорода и действовать как концевой или мостиковый (μ) лиганд. Акцепторные свойства сернистого газа связаны с наличием у серы вакантных *d*-орбиталей, способных принимать пару электронов от основания, например амина. Это лежит в основе обратимой реакции обесцвечивания фуксина — трифенилметанового красителя, содержащего аминогруппы. При кипячении раствора аддукт $SO_2 \cdot$ фуксин разрушается, и раствор приобретает прежнюю окраску.

Термодинамическая стабильность диоксидов по отношению к распаду на простые вещества оказывается наибольшей для SO_2, а наименьшей для SeO_2, что следует из значений свободной энергии Гиббса образования ΔG_f° (см. табл. 7.7). Термическая диссоциация сернистого газа наблюдается лишь при температуре выше 2800 °С.

7.7.3. Получение и свойства триоксидов $ЭO_3$

При сгорании простых веществ на воздухе высшие оксиды $ЭO_3$ образуются лишь в следовых количествах, поскольку при этом развиваются слишком высокие температуры, достаточные для их термического разложения.

Среди триоксидов $ЭO_3$ наиболее важен серный ангидрид SO_3, который производится в гигантских промышленных масштабах каталитическим окислением SO_2 с целью получения серной кислоты. Он образуется также при термическом распаде сульфатов и пиросульфатов:



$$Na_2S_2O_7 \overset{t^\circ}{=} Na_2SO_4 + SO_3\uparrow$$

Мономерные молекулы SO_3, присутствующие в газовой фазе, имеют форму правильного треугольника (рис. 7.17, *а*) с нулевым дипольным моментом. Как

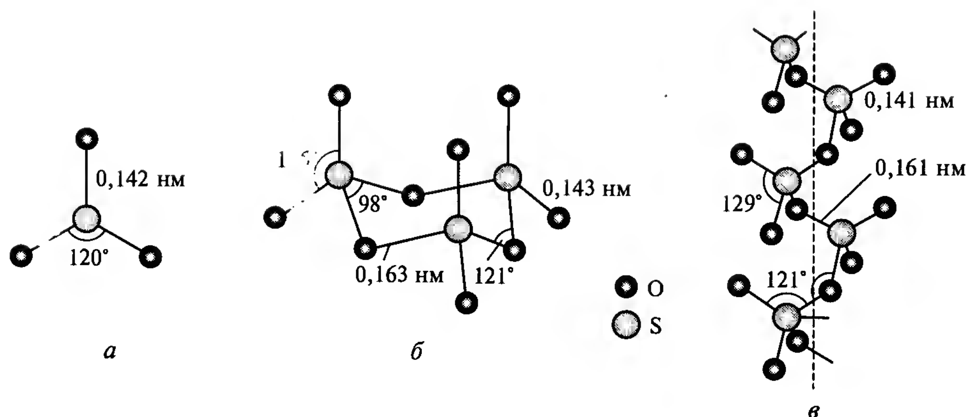
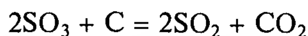


Рис. 7.17. Строение серного ангидрида SO_3:
а — в газовой фазе; *б* — льдоподобная модификация γ-SO_3; *в* — асбестоподобная модификация β-SO_3

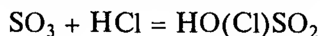
и в SO_2, порядок связи S=O равен 2, ее длина 0,142 нм. Твердый серный ангидрид образует несколько полиморфных модификаций. В льдоподобном γ-SO_3 ($t_{пл}$ = 17 °C) тетраэдры SO_4 связаны общими вершинами в циклические тримеры S_3O_9 (рис. 7.17, *б*), напоминающие циклические метафосфаты и силикаты. В асбестоподобных модификациях тетраэдры SO_4 образуют спиральные цепи со степенью полимеризации порядка ста тысяч: изолированные (β-SO_3, $t_{пл}$ = 32 °C) или связанные в слои (α-SO_3, $t_{пл}$ = 62 °C) (рис. 7.17, *в*). При плавлении SO_3 превращается в жидкость, состоящую главным образом из тримеров. В паровой фазе при низких температурах тримерные частицы находятся в равновесии с мономерами.

Серный ангидрид — одно из самых реакционноспособных соединений. Он проявляет окислительные свойства, например превращает уголь в углекислый газ:



$$2SO_3 + C = 2SO_2 + CO_2$$

Особенности взаимодействия SO_3 с галогенводородами связаны с ростом восстановительных свойств в ряду HCl—HBr—HI. Окислительные свойства SO_3 усиливаются с ростом температуры. При слабом нагревании SO_3 реагирует с газообразным HCl, образуя хлорсульфоновую кислоту HSO_3Cl:



$$SO_3 + HCl = HO(Cl)SO_2$$

При повышении температуры HCl восстанавливает SO_3 до SO_2 с одновременным образованием Cl_2. При действии на HBr триоксида серы при 0 °C выделяются SO_2 и свободный бром:



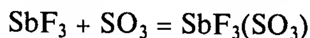
$$2SO_3 + 2HBr = SO_2\uparrow + Br_2 + H_2SO_4$$

Иодистым водородом SO_3 восстанавливается до H_2S даже при охлаждении ниже 0 °C:



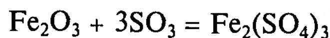
$$SO_3 + 8HI = H_2S\uparrow + 4I_2 + 3H_2O$$

Серный ангидрид действует как сильнейшая кислота Льюиса, образуя аддукты с трифторидами мышьяка и сурьмы:



$$SbF_3 + SO_3 = SbF_3(SO_3)$$

превращает оксиды металлов в сульфаты:



$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3$$

Эта реакция служит для очистки промышленных газов от следов SO_3.

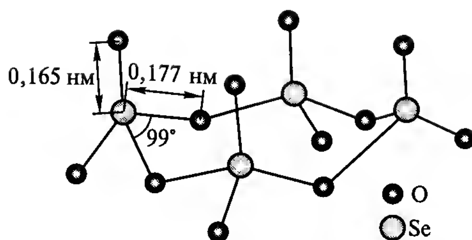
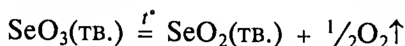


Рис. 7.18. Тетрамерные молекулы селенового ангидрида $(SeO_3)_4$

SO_3 бурно взаимодействует с водой с выделением большого количества (90 кДж/моль) теплоты. Интересно, что газообразный серный ангидрид плохо поглощается водой, так как образует туман. Именно поэтому в промышленности для его поглощения используют не воду, а концентрированную серную кислоту. При этом образуется олеум, состоящий из полисерных кислот $H_2S_nO_{3n+1}$, (n = 1, 2, 3, ...) (см. разд. 7.9).

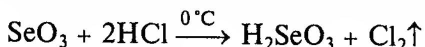
Серный ангидрид термически неустойчив. Его термическая диссоциация на SO_2 и O_2 начинается при 450 °С, а при 1200 °С в газовой фазе полностью отсутствуют молекулы SO_3.

Селеновый ангидрид SeO_3 — белое гигроскопичное твердое вещество ($t_{пл}$ = 119 °С), легко сублимируется, выше 185 °С разлагается:



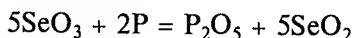
$$SeO_3(тв.) \overset{t^\circ}{=} SeO_2(тв.) + {}^1\!/_2O_2\uparrow$$

Его получают дегидратацией селеновой кислоты при 150 °С с помощью фосфорного ангидрида; летучий SeO_3 отгоняют в вакууме. Твердый селеновый ангидрид состоит из тетраэдров SeO_4, объединенных в циклические тетрамеры $(SeO_3)_4$ (рис. 7.18). Он во многом сходен с серным ангидридом. При растворении его в воде образуется селеновая кислота H_2SeO_4. Селеновый ангидрид — сильнейший окислитель. Он окисляет хлороводород до хлора:



$$SeO_3 + 2HCl \xrightarrow{0\,°C} H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow$$

а фосфор — до фосфорного ангидрида:



$$5SeO_3 + 2P = P_2O_5 + 5SeO_2$$

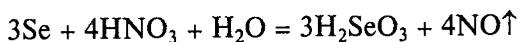
Смеси SeO_3 с органическими веществами взрываются.

Теллуровый ангидрид TeO_3 — белое неустойчивое твердое вещество, образующееся при обезвоживании ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 при 350 °С. Твердый триоксид теллура построен из октаэдров TeO_6, объединенных общими вершинами в цепи. В противоположность SO_3 и SeO_3 оксид TeO_3 водой практически не гидратируется, но быстро растворяется в щелочах, давая теллураты. Окислительные свойства триоксида теллура выражены гораздо слабее, чем SeO_3, — он вытесняет хлор из соляной кислоты только при нагревании.

7.8. ОКСОКИСЛОТЫ ХАЛЬКОГЕНОВ Э(IV)

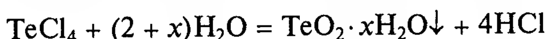
Сернистая кислота H_2SO_3 в индивидуальном состоянии не выделена. Молекулы H_2SO_3 обнаружены масс-спектрометрически в газовой фазе. Селенистая

кислота H_2SeO_3 — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде (167 г H_2SeO_3 в 100 г воды при 20 °С). Ее получают окислением селена разбавленной HNO_3:



$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO\uparrow$$

Теллуристая кислота — это гидратированный диоксид $TeO_2 \cdot xH_2O$*. Она образуется в виде белого осадка при гидролизе тетрагалогенидов:

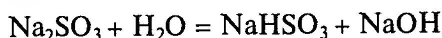


$$TeCl_4 + (2 + x)H_2O = TeO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4HCl$$

Сила кислот уменьшается в ряду H_2SO_3—H_2SeO_3—H_2TeO_3 (табл. 7.8). По мере роста радиуса и уменьшения электроотрицательности атом халькогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода гидроксильной группы и, таким образом, слабее поляризует связь О—Н.

В растворах сернистой кислоты и ее солей существуют ионы HSO_3^-, SO_3^{2-}, $HS_2O_5^-$ и $S_2O_5^{2-}$.

Многие сульфиты, за исключением солей щелочных металлов и аммония, плохо растворимы в воде. Из-за небольшого значения K_2 растворимые сульфиты сильно гидролизуются:



$$Na_2SO_3 + H_2O = NaHSO_3 + NaOH$$

Именно этим объясняется тот факт, что раствором Na_2SO_3 часто осаждаются не средние, а основные соли:

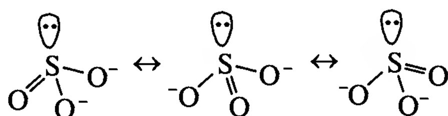


$$2Na_2SO_3 + 2MSO_4 + 2H_2O = NaM_2(OH)(SO_3)_2 \cdot H_2O\downarrow + NaHSO_4 + Na_2SO_4$$

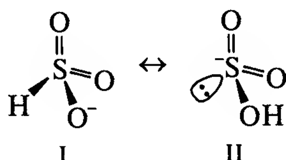


(M = Mg, Mn(II), Fe(II), Co, Ni, Zn)

Сульфит-ион имеет пирамидальную форму с электронной парой, локализованной на атоме серы:



Особенностью гидросульфитов — ионов HSO_3^- — является *таутомерия* — равновесие между двумя изомерами, способными легко переходить друг в друга:



В изомере I атом водорода связан с атомом серы, а в изомере II — с атомом кислорода. Из простейших представлений об электроотрицательности следует, что таутомерное равновесие должно быть смещено влево — в сторону иона,

---

* Молекула H_2TeO_3 не существует.

Таблица 7.8

Свойства кислот $H_2ЭO_3$

Свойство	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
pK_1: $H_2ЭO_3 \rightleftarrows H^+ + HЭO_3^-$	1,8	2,5	2,5
pK_2: $HЭO_3^- \rightleftarrows H^+ + ЭO_3^{2-}$	7,0	7,3	7,7
$E°$, В (pH 0): $H_2ЭO_3 + 4e^- + 4H^+ = Э + 3H_2O$	+0,45	+0,74	+0,56
$E°$, В (pH 14): $ЭO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O = Э + 6OH^-$	−0,66	−0,34	−0,41

отрицательный заряд которого находится на более электроотрицательном элементе — кислороде. Это согласуется с данными ЯМР, согласно которым содержание формы II при температуре 20 °C составляет 20 %. Хотя гидросульфит-ионы в твердых солях имеют форму I, известно несколько случаев (в комплексах переходных металлов) координации HSO_3^- через атом серы.

Попытки выделить гидросульфиты легких щелочных металлов при насыщении растворов их сульфитов сернистым газом приводят к получению несимметричных дисульфитов (пиросульфитов):

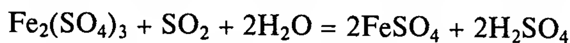

$$2MHSO_3 = M_2S_2O_5 + H_2O$$

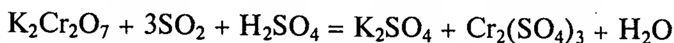
в которых реализуется связь —S—S—, $[O_2S{-}SO_3]^{2-}$, а не —S—O—S—. В водном растворе они вновь превращаются в гидросульфиты. В твердом состоянии выделены лишь кислые сульфиты с крупными катионами ($RbHSO_3$, $CsHSO_3$), стабилизирующими гидросульфит-ион.

Селенистая кислота также образует два ряда солей: средние и кислые. Однако для гидроселенит-иона таутомерия не характерна, и $HSeO_3^-$ существует лишь в форме II.

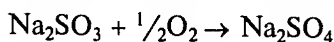
Сера в сульфит-ионе может как повышать, так и понижать степень окисления, т. е. выступать в качестве восстановителя или окислителя.

Сернистая кислота и ее соли обладают ярко выраженными восстановительными свойствами, окисляясь при этом до сульфата или дитионата:


$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$


$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Сульфиты при хранении на воздухе или в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха по радикальному механизму:


$$Na_2SO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4$$

(аналогичная реакция окисления SO_2, катализируемая оксидом азота NO_2 в атмосфере, служит источником кислотных дождей).

Восстановительные свойства селенистой и теллуристой кислот выражены слабее, чем сернистой кислоты. Это следует из значений стандартных потенциалов (см. табл. 7.8). Как видно на рис. 7.19, наклон линии, соединяющей вольт-эквиваленты пары H_2SO_4/S, оказывается меньше, чем для пар H_2TeO_3/Te и H_2SeO_3/Se. Поэтому в отличие от соединений S(IV) окислить H_2SeO_3 и H_2TeO_3 до высшей степени окисления значительно труднее.

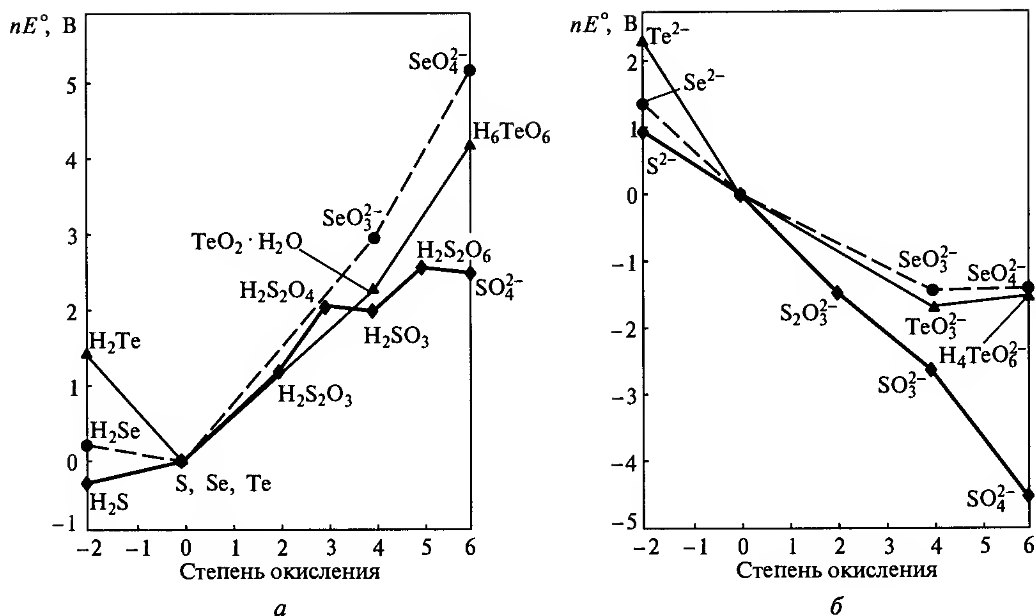
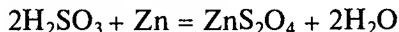


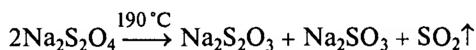
Рис. 7.19. Диаграмма вольт-эквивалент—степень окисления для халькогенов в кислых pH 0 (*а*) и щелочных pH 14 (*б*) растворах

При взаимодействии с более сильными восстановителями сернистая кислота проявляет окислительные свойства:



$$2H_2SO_3 + Zn = ZnS_2O_4 + 2H_2O$$

При упаривании из раствора выделяются бесцветные кристаллы дитионита цинка — соли дитионистой (гидросернистой кислоты) $H_2S_2O_4$. Натриевую соль получают по реакции обмена, осаждая цинк в виде карбоната. Дитионистая кислота $H_2S_2O_4$ ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$) в свободном виде не выделена. Соли ее при небольшом нагревании разлагаются:



$$2Na_2S_2O_4 \xrightarrow{190\,^\circ C} Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2\uparrow$$

Щелочи вызывают их диспропорционирование на сульфид и сульфат, а кислоты — на сернистый газ и серу.

Дитиониты — сильные восстановители, по силе примерно равные гипофосфитам. Они превращают дихромат-ионы в хром(III), выделяют малоактивные металлы из их солей. Промышленное значение имеет дитионит натрия, использующийся в качестве отбеливателя при производстве бумаги.

Из рис. 7.19 и табл. 7.8 следует, что окислительные свойства H_2TeO_3 выражены сильнее, чем сернистой кислоты. Соединения Se(IV) проявляют более сильные окислительные свойства, чем соединения S(IV) и Te(IV). Например, селенистая кислота окисляет SO_2 до H_2SO_4, восстанавливаясь до свободного красного селена:



$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

Аналогично протекает реакция SO_2 с H_2TeO_3.

Как следует из диаграммы вольт-эквивалент—степень окисления, термодинамическая стабильность селенистой и теллуристой кислот по отношению к дис-

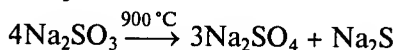
пропорционированию на $Э^0$ и $ЭO_4^{2-}$ оказывается больше, чем H_2SO_3. Действительно, вольт-эквивалент ($nE°$) сернистой кислоты лежит выше, а селенистой и теллуристой кислот — ниже линии, соединяющей вольт-эквиваленты частиц $Э^0$ и $ЭO_4^{2-}$. Поскольку $nE° = -\Delta G°/F$ (где $\Delta G°$ — энергия Гиббса превращения $ЭO_3^{2-}$ в $Э^0$ и $ЭO_4^{2-}$; n — количество электронов, участвующих в этом процессе; F — число Фарадея; $E°$ — стандартный электродный потенциал), то указанное взаимное положение вольт-эквивалентов означает, что равновесие



$$3H_2ЭO_3 \rightleftarrows Э + 2ЭO_4^{2-} + H_2O + 4H^+$$

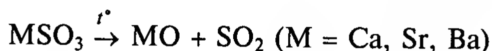
в случае серы смещено вправо, а в случае селена и теллура — влево.

Твердые сульфиты щелочных металлов при сильном нагревании диспропорционируют:



$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{900\,°C} 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

а соли щелочноземельных металлов разлагаются в вакууме до оксидов:



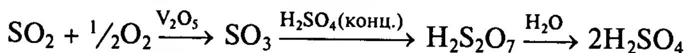
$$MSO_3 \xrightarrow{t°} MO + SO_2 \ (M = Ca, Sr, Ba)$$

а на воздухе окисляются до сульфатов, что соответствует диаграмме парциальных давлений (p_{SO_2}—p_{O_2}) (см. рис. 7.14).

Сульфиты и пиросульфиты широко используют в качестве отбеливателей при производстве бумажной массы и как восстановители при обработке фотоматериалов.

7.9. ОКСОКИСЛОТЫ ХАЛЬКОГЕНОВ Э(VI)

Высшие оксокислоты халькогенов: серную H_2SO_4, селеновую H_2SeO_4 и ортотеллуровую H_6TeO_6 — синтезируют окислением их диоксидов или соответствующих им кислот. Промышленное производство серной кислоты осуществляется контактным способом, в основе которого лежит окисление сернистого газа в серный ангидрид на ванадиевом катализаторе (оксид ванадия(V), промотированный сульфатом калия) с последующим поглощением серного ангидрида концентрированной серной кислотой:



$$SO_2 + {}^1\!/_2O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4(\text{конц.})} H_2S_2O_7 \xrightarrow{H_2O} 2H_2SO_4$$

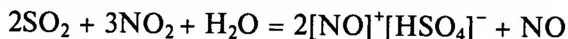
Этот метод в настоящее время почти полностью вытеснил нитрозный способ, в котором окислителем служит не кислород, а оксид азота(IV).

Возможно как прямое окисление SO_2 в серную кислоту:

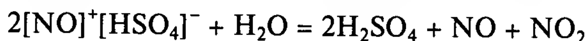


$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

так и двухстадийное — через образование нитрозилсерной кислоты (гидросульфата нитрозония), которая гидролизуется на серную кислоту и оксид азота, вступающий в реакцию с новой порцией сернистого газа:



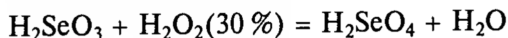
$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2[NO]^+[HSO_4]^- + NO$$



$$2[NO]^+[HSO_4]^- + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

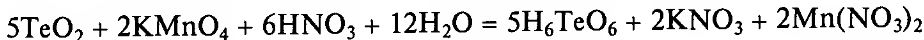
О сложности и многообразии реакций, приводящих в итоге к серной кислоте, свидетельствует хотя бы тот факт, что нитрозилсерная кислота реагирует с сернистым газом, давая жидкости синего или фиолетового цвета — фиолетовую кислоту (или кислоту Рашига). Точный состав продукта до сих пор неизвестен. В свое время высказывались предположения, что в этих жидкостях содержится пиросульфат нитрозония $(NO)_2S_2O_7$* или сульфонитроновая кислота $HOSO_2—N(O)—OH$. После того как нитрозный способ стал историей, исследования химии процессов, лежащих в его основе, прекратились.

Селеновую кислоту получают окислением селенистой кислоты концентрированным раствором пероксида водорода:



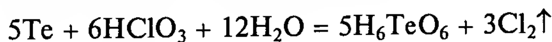
$$H_2SeO_3 + H_2O_2(30\,\%) = H_2SeO_4 + H_2O$$

Теллуровую кислоту синтезируют окислением диоксида:



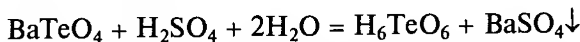
$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$$

или простого вещества сильными окислителями:



$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2\uparrow$$

а также по обменным реакциям



$$BaTeO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O = H_6TeO_6 + BaSO_4\downarrow$$

В молекуле H_2SO_4 сера тетраэдрически окружена четырьмя атомами кислорода, два из которых входят в состав гидроксильных групп. Длины связей в молекуле H_2SO_4 таковы, что связи S—O можно считать двойными, а связи S—OH — одинарными. Бесцветные, похожие на лед кристаллы H_2SO_4 имеют слоистую структуру: каждая молекула H_2SO_4 соединена с четырьмя соседними молекулами прочными водородными связями, образуя единый пространственный каркас (рис. 7.20). При температуре 10,3 °С H_2SO_4 плавится с образованием тяжелой (d = 1,838 г/мл при 15°С) маслянистой жидкости, кипящей с разложением при 300 °С. Такая кислота дымит на воздухе. Структура жидкой H_2SO_4 такая же, как твердой, только целостность пространственного каркаса нарушена, и его можно представить как совокупность микрокристалликов, постоянно меняющих свою форму.

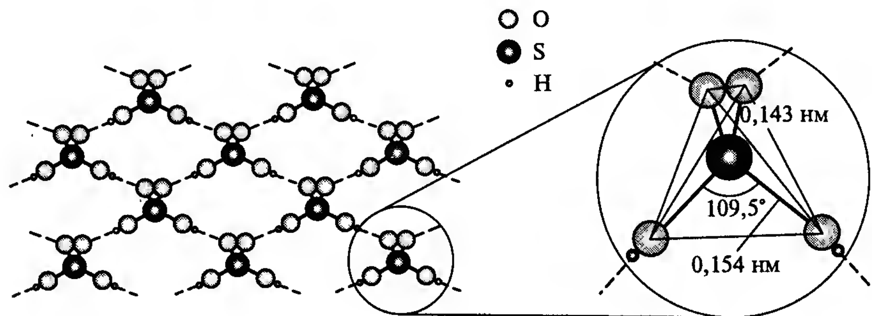
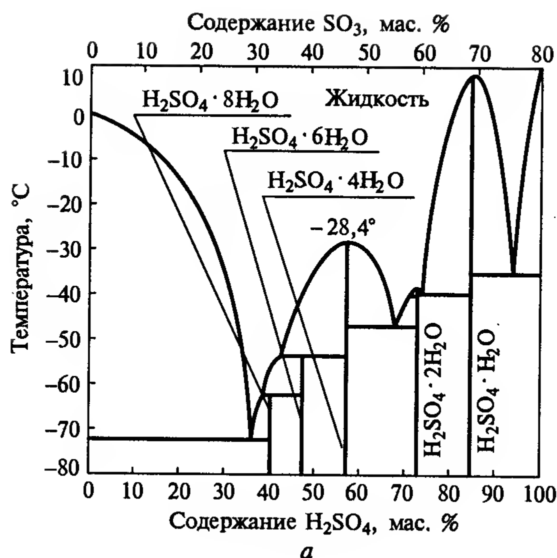


Рис. 7.20. Строение твердой серной кислоты

* Такое вещество получено, например, при взаимодействии NO_2 с SO_2 или $SOCl_2$, см.: *De Vore T. C., Gallaher T. N.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3506.



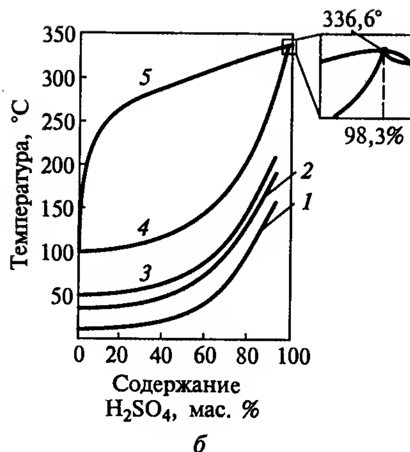


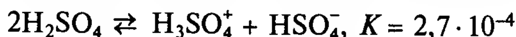
Рис. 7.21. Фазовая диаграмма системы H_2SO_4—H_2O:

а — диаграмма плавкости; *б* — диаграмма кипения жидкости при различных значениях давления P = 10 (*1*), 50 (*2*), 100 (*3*), 760 (*4*) мм рт. ст. (линия *5* — зависимость состава пара от температуры)

Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях, процесс сопровождается образованием различных гидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (рис. 7.21). Теплота гидратации настолько велика (приблизительно 880 кДж/моль), что смесь может даже вскипеть, разбрызгаться и вызвать ожоги кожи и разрушение одежды. Поэтому необходимо добавлять кислоту к воде, а не наоборот, поскольку при добавлении H_2O в H_2SO_4 более легкая вода окажется на поверхности кислоты, где и сосредоточится вся выделяющаяся теплота. В результате может произойти вскипание и разбрызгивание. Высокое сродство серной кислоты к воде позволяет использовать ее как водоотнимающее средство.

В лабораторной практике используют серную кислоту с концентрацией 98,3 %, ее и называют концентрированной. Она представляет собой азеотроп с $t_{кип}$ = 339 °C и плотностью 1,68 г/мл.

По структурным особенностям и аномалиям жидкая H_2SO_4 похожа на воду. Здесь та же система сильных водородных связей, что и в воде, почти такой же прочный пространственный каркас, такие же аномально высокие вязкость, поверхностное натяжение, температуры плавления и кипения. Диэлектрическая проницаемость H_2SO_4 велика ($\varepsilon \approx 100$). По этой причине собственная диссоциация (автоионизация) серной кислоты гораздо больше (в 10^{10} раз), чем воды:



$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-,\ K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$$

В безводной серной кислоте одновременно происходят несколько равновесных процессов, в том числе ее диссоциация на H_2O и SO_3. Поэтому здесь содержатся семь видов частиц (HSO_4^-, $H_3SO_4^+$, H_3O^+, $HS_2O_7^-$, SO_3, $H_2S_2O_7$, H_2O), которые определяют свойства серной кислоты как неводного растворителя.

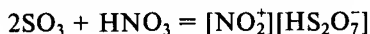
Из-за высокой полярности связь H—O легко разрывается, причем отщепление протона требует меньших энергетических затрат, чем в случае воды. Бла-

годаря этому кислотные свойства H_2SO_4 выражены сильно, и при растворении в безводной H_2SO_4 большинство соединений, традиционно считающихся кислотами (CH_3COOH, HNO_3, H_3PO_4 и др.), ведут себя как основания, присоединяя протон от H_2SO_4 и повышая концентрацию анионов HSO_4^-:



$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

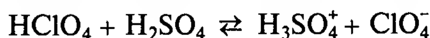
Свидетельством этому является, например, образование гидропиросульфата нитрония при растворении SO_3 в дымящей азотной кислоте:



$$2SO_3 + HNO_3 = [NO_2^+][HS_2O_7^-]$$

Соль выделяется в виде бесцветных гигроскопичных кристаллов, плавящихся при 100—105 °С, и может быть перекристаллизована из нитрометана*.

Лишь несколько соединений ($HClO_4$, HSO_3F) при растворении в H_2SO_4 ведут себя как слабые кислоты, т.е. протон у них отщепляется легче, чем у H_2SO_4, что приводит к росту концентрации сольватированного протона $H_3SO_4^+$:



$$HClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + ClO_4^-$$

Некоторые свойства оксокислот халькогенов Э(VI) приведены в табл. 7.9.

Безводная H_2SeO_4 — бесцветное неустойчивое кристаллическое вещество, построенное из слоев искаженных тетраэдров SeO_4 и плавящееся при 57 °С с разложением:



$$2H_2SeO_4 = 2H_2SeO_3 + O_2\uparrow$$

H_2SO_4 и H_2SeO_4 — сильные двухосновные кислоты (см. табл. 7.9). Они близки по структуре и свойствам. Их соли — сульфаты и селенаты — изоморфны и образуют квасцы состава $M^IAl(ЭO_4)_3 \cdot 12H_2O$, где M^I — щелочной металл; Э = S, Se.

Ортотеллуровая кислота H_6TeO_6 — бесцветное гигроскопичное вещество ($t_{пл}$ = 136 °С), хорошо растворимое в воде (19,7 г в 100 г воды при температуре 0 °С). Ее структура отличается от структуры H_2SO_4 и H_2SeO_4 и построена из правильных октаэдров TeO_6, сохраняющихся и в растворах. Такое строение обусловливает отличие свойств H_6TeO_6 от свойств H_2SO_4 и H_2SeO_4. Отсутствие концевых атомов кислорода, которые могли бы оттягивать электронную плотность от атома Te и поляризовать связь H—O, объясняет тот факт, что H_6TeO_6 слабее даже угольной кислоты (см. табл. 7.9). Раствором щелочи H_6TeO_6 титруется как двухосновная с образованием солей $M^ITeO(OH)_5$ и $M^I_2TeO_2(OH)_4$. При 160 °С она теряет воду, образуя полимерную мета-форму H_2TeO_4. Ее дегидратация при 200 °С приводит к теллуровому ангидриду, который выше 400 °С распадается на TeO_2 и кислород. Окислением расплавов теллуритов металлов кислородом или KNO_3 получены теллураты $M^I_6TeO_6$, $M^I_4TeO_5$ и $M^I_2TeO_4$, имеющие сложную полимерную структуру. Теллураты не изоморфны с сульфатами и селенатами.

В ряду SO_4^{2-}—SeO_4^{2-}—$H_5TeO_6^-$ наблюдается немонотонное изменение термодинамической стабильности и окислительной способности: селеновая кислота и ее соли термодинамически оказываются менее стабильными и более сильными**

---

* *Goddard D.R., Hughes E.D., Ingold C.K.* // J. Chem. Soc. 1950. P. 2559.

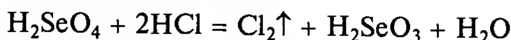
** Кинетически процесс восстановления соединений Э(VI), например SeO_4^{2-}, может быть заторможенным.

Таблица 7.9

Свойства кислот $H_2ЭO_4$

Свойство	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6
pK_1	−3,0	−1,0	7,7
pK_2	1,9	2,0	11
pK_3	—	—	14,5
$E°(Э^{+6}/Э^{+4})$, В (pH 0)	+0,16 (SO_4^{2-}/SO_2)	+1,15 (SeO_4^{2-}/H_2SeO_3)	+1,04 (H_6TeO_6/H_2TeO_3)
$E°(Э^{+6}/Э^{+4})$, В (pH 14)	−0,93 (SO_4^{2-}/SO_3^{2-})	+0,03 (SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-})	+0,40 ($H_4TeO_6^{2-}/TeO_3^{2-}$)

окислителями, чем соответствующие кислоты и соли S(VI) и Te(VI). Наклон линии, соединяющей вольт-эквиваленты пары SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-}, больше, чем наклон H_6TeO_6/H_2TeO_3 и SO_4^{2-}/H_2SO_3 (см. рис. 7.19). Больший потенциал пары SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-} по сравнению с парами H_6TeO_6/H_2TeO_3 и SO_4^{2-}/H_2SO_3 свидетельствует о ее гораздо большей окислительной способности. Действительно, селеновая кислота выделяет хлор из концентрированной HCl:



$$H_2SeO_4 + 2HCl = Cl_2\uparrow + H_2SeO_3 + H_2O$$

растворяет без нагревания медь и даже золото:

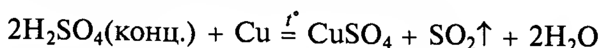


$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

окисляет ионы галогенидов (кроме фторида) до свободных галогенов, бурно реагирует с органическими веществами (воспламеняет целлюлозу). В сходных условиях ортотеллуровая кислота по окислительной способности также превосходит серную, хотя и существенно уступает селеновой. Селен и теллур, входящие в состав H_2SeO_4 и H_6TeO_6, чаще всего восстанавливаются до простых веществ.

Высокая окислительная способность селеновой кислоты и ее низкая устойчивость связаны с понижением прочности связи Se—O по сравнению со связью S—O. В свою очередь это вызвано увеличением размера и энергий 4*s*- и 4*p*-орбиталей атома селена по сравнению с размером и энергиями 2*s*- и 2*p*-орбиталей кислорода и, следовательно, с уменьшением взаимодействия (перекрывания) 4*s*-, 4*p*-орбиталей селена и 2*s*-, 2*p*-орбиталей кислорода (энергии 2*s*-, 2*p*-, 3*s*-, 3*p*-, 4*s*-, 4*p*-орбиталей составляют −32,4, −15,9, −20,7, −12,0, −17,6, −9,1 эВ соответственно). Повышение стабильности и ослабление окислительной способности оксосоединений при переходе от Se(VI) к Te(VI) обусловлено особенностями строения и увеличением прочности связи Te—O в октаэдрических ионах TeO_6^{6-} по сравнению со связью Se—O в тетраэдрах SeO_4^{2-}. Атом теллура по сравнению с атомом селена имеет больший радиус, для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях и соответственно к повышению прочности связи.

Серная кислота обладает сильными окислительными свойствами только в концентрированном растворе и при нагревании:

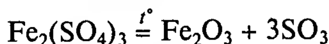


$$2H_2SO_4(\text{конц.}) + Cu \stackrel{t°}{=} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

С серной кислотой реагируют многие простые вещества — металлы и неметаллы. На холоде H_2SO_4 инертна по отношению к таким металлам, как железо,

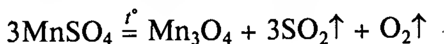
алюминий и даже барий. Продуктами ее восстановления в зависимости от условий проведения реакций (природы металла, температуры, концентрации) могут быть SO_2, H_2S, S, политионаты.

Серная кислота образует два ряда солей: сульфаты и гидросульфаты. Гидросульфаты некоторых переходных и постпереходных металлов представляют собой комплексные кислоты (например, $[H_3O]^+[Pb(HSO_4)SO_4]^-$, известная как $Pb(HSO_4)_2 \cdot H_2O$). Термическая устойчивость сульфатов определяется природой катиона, а состав продуктов разложения зависит от температуры процесса. Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов плавятся выше 1000 °C без разложения. Сульфат свинца начинает разлагаться при 1170°C, марганца(II) — при 850 °C ($t_{пл}$ = 700 °C), алюминия — при 770 °C, меди — при 650 °C, железа(III) — при 600 °C. Главными продуктами их термической диссоциации являются оксид металла и серный ангидрид, однако чем выше температура разложения, тем в большей степени SO_3 распадается на сернистый газ и кислород:

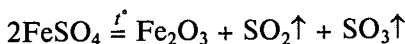


$$Fe_2(SO_4)_3 \overset{t^\circ}{=} Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Если нагревают сульфат металла в низшей степени окисления (Fe(II), Mn(II)), то выделяющийся серный ангидрид окисляет металл:



$$3MnSO_4 \overset{t^\circ}{=} Mn_3O_4 + 3SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$



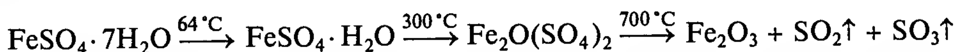
$$2FeSO_4 \overset{t^\circ}{=} Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + SO_3\uparrow$$

При нагревании гидратов происходит либо последовательное отщепление молекул кристаллизационной воды:



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{105\,^\circ C} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{150\,^\circ C} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{250\,^\circ C} CuSO_4 \xrightarrow{650\,^\circ C} CuO + SO_3\uparrow$$

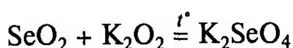
либо более сложные гидролитические и окислительно-восстановительные процессы:



$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{64\,^\circ C} FeSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{300\,^\circ C} Fe_2O(SO_4)_2 \xrightarrow{700\,^\circ C} Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + SO_3\uparrow$$

Гидросульфаты щелочных металлов при нагревании превращаются в пиросульфаты, а затем в сульфаты. Так, кислый сульфат натрия, кристаллизующийся из растворов в виде моногидрата, при 59 °C плавится в собственной кристаллизационной воде, затем обезвоживается, превращаясь в $NaHSO_4$ ($t_{пл}$ = 186 °C), который при дальнейшем нагревании превращается в пиросульфат $Na_2S_2O_7$ ($t_{пл}$ = 402 °C). Последний при $T > 460$ °C разлагается на сульфат натрия и серный ангидрид.

Селенаты часто изоморфны соответствующим сульфатам и сходны с ними по растворимости. Их получают окислением селена или диоксида селена в щелочном расплаве:



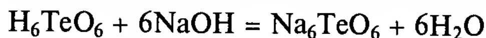
$$SeO_2 + K_2O_2 \overset{t^\circ}{=} K_2SeO_4$$

При разложении селенатов щелочноземельных металлов в отличие от сульфатов образуются селениты:



$$2CaSeO_4 \overset{t^\circ}{=} 2CaSeO_3 + O_2\uparrow$$

Из теллуратов растворимы в воде только некоторые соли щелочных металлов, например Na_6TeO_6. Это вещество не может быть выделено из раствора вследствие гидролиза; его получают сплавлением теллуровой кислоты со щелочью:



$$H_6TeO_6 + 6NaOH = Na_6TeO_6 + 6H_2O$$

На влажном воздухе Na_6TeO_6 постепенно превращается в кислую соль $Na_2H_4TeO_6$. Именно она выпадает в осадок при нейтрализации водных растворов ортотеллуровой кислоты гидроксидом или карбонатом натрия. При сильном нагревании разлагается:

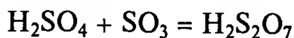


$$2Na_2H_4TeO_6 \overset{t^\circ}{=} 2Na_2TeO_3 + O_2 + 4H_2O$$

7.10. МНОГООБРАЗИЕ ОКСОКИСЛОТ СЕРЫ(VI)

Сера образует множество кислородсодержащих кислот, анионы важнейших из них представлены на рис. 7.22.

Кислоту H_2SO_4 можно называть ортосерной кислотой, так как в ней содержится наибольшее число гидроксильных групп, связанных с одним атомом серы(VI). При дегидратации H_2SO_4 или при насыщении водного раствора серной кислоты серным ангидридом:



$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

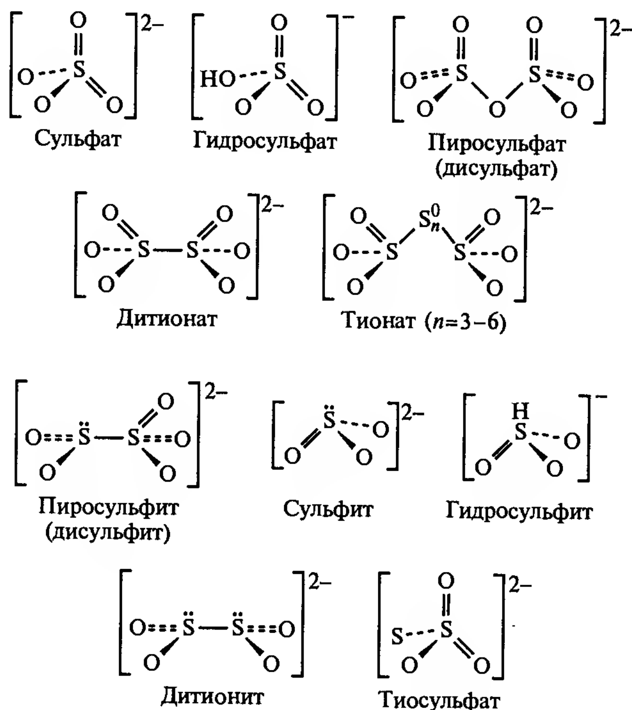
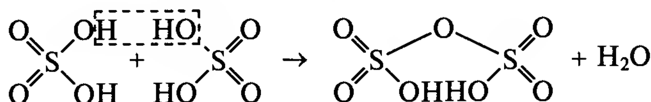


Рис. 7.22. Анионы важнейших оксокислот серы

два тетраэдра SO_4^{2-} связываются общим атомом кислорода в вершине тетраэдра в дисерную (пиросерную) кислоту $H_2S_2O_7$ (рис. 7.23):



Пиросерная кислота — бесцветные прозрачные кристаллы ($t_{пл}$ = 35 °С), дымящие на воздухе. Ее соли — пиросульфаты — получают обезвоживанием кислых сульфатов. Известны также полисерные кислоты $H_2S_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, 3, 4, ...). Они образуют олеум, который формально рассматривают как раствор серного ангидрида в серной кислоте. Последовательно увеличивая степень полимеризации, приходим к асбестоподобным модификациям серного ангидрида.

Большинство оксокислот серы(VI) удобно рассматривать как результат формального замещения в H_2SO_4 концевого атома кислорода или гидроксильной группы на изоэлектронные частицы.

Замещением в H_2SO_4 концевого атома кислорода на атом серы и атом селена (см. рис. 7.23) можно формально получить тиосерную $H_2S_2O_3$ и селеносерную H_2SSeO_3 кислоты соответственно. В свою очередь замена мостикового атома кислорода в дисерной кислоте на один или на цепочку атомов серы приводит к дитионовой $H_2S_2O_6$ или политионовым кислотам, а замещение того же мостикового атома кислорода на пероксидную группу —O—O— (см. рис. 7.23) — к пероксодисерной кислоте. Гидроксильная группа —OH в H_2SO_4 может заместиться на гидропероксогруппу —OOH с образованием пероксомоносерной кислоты (или кислоты Каро) H_2SO_5, а также на атом галогена X (X = F,

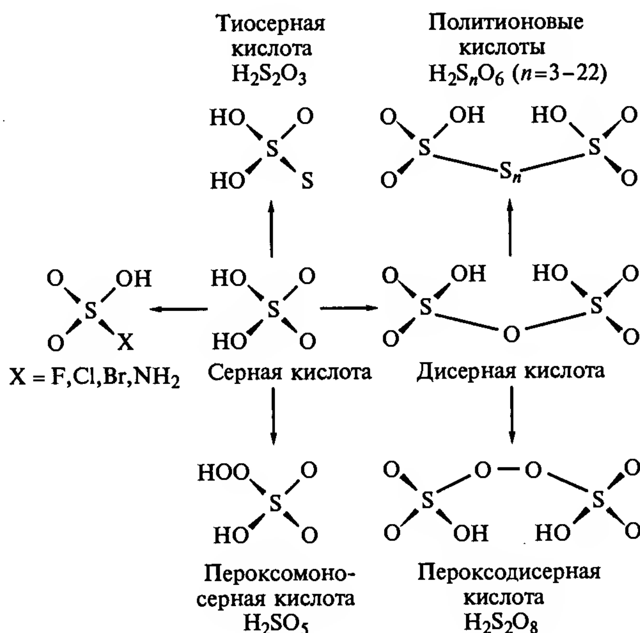
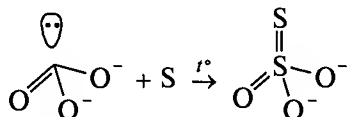


Рис. 7.23. Генетическая взаимосвязь оксокислот серы

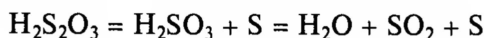
Cl, Br) или аминогруппу —NH_2 с образованием галогенсульфоновых кислот HSO_3X или сульфаминовой кислоты HSO_3NH_2 соответственно. Все эти кислоты являются сильными электролитами.

7.10.1. Тиосерная кислота и тиосульфаты

При кипячении раствора сульфита натрия с порошком серы образуется тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$:

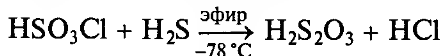


Свободная тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ в присутствии воды распадается:



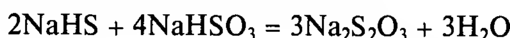
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S = H_2O + SO_2 + S$$

поэтому выделить ее из водных растворов невозможно. Она получена при низкотемпературном взаимодействии сухого сероводорода и безводной хлорсульфоновой кислоты без каких-либо растворителей:



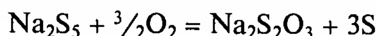
$$HSO_3Cl + H_2S \xrightarrow[-78\,^\circ C]{\text{эфир}} H_2S_2O_3 + HCl$$

В отличие от кислоты ее соли устойчивы и легко образуются при взаимодействии растворов кислых сульфитов и сульфидов:



$$2NaHS + 4NaHSO_3 = 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

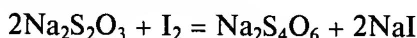
одновременном пропускании через раствор щелочи сернистого газа и сероводорода, а также при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



$$Na_2S_5 + {}^3/_2O_2 = Na_2S_2O_3 + 3S$$

По строению тиосульфат-ион близок к иону SO_4^{2-}: тетраэдр SO_3S несколько искажен из-за большей длины связи S—S (0,197 нм) по сравнению со связью S—O (0,148 нм).

В связи с наличием атома серы в степени окисления –2 ион $S_2O_3^{2-}$ обладает восстановительными свойствами. Например, слабыми окислителями (I_2, Fe^{3+}) тиосульфат окисляется до тетратионата*:



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

а более сильными окислителями — до сульфата:



$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

На этом основано использование $Na_2S_2O_3$ для удаления избытка хлора при отбеливании тканей.

Сильными восстановителями ион $S_2O_3^{2-}$ переводится в производные S^{2-}:



$$3Na_2S_2O_3 + 14NaOH + 8Al + 25H_2O = 6Na_2S + 8Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

---

* Методом радиоактивных индикаторов установлено, что при этом происходит сшивание двух тиосульфатных групп.

Тиосульфат-ион — сильный комплексообразователь, использующийся в фотографии для удаления из фотопленки невосстановленного бромида серебра:



$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Металлами ион $S_2O_3^{2-}$ координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы легко превращаются в соответствующие сульфиды:



$$4Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + 6H_2SO_4 = 2Ag_2S\downarrow + 5S\downarrow + 9SO_2\uparrow + 6H_2O + 6Na_2SO_4$$

Из производных тиосерной кислоты важное значение имеет лишь натриевая соль. Тиосульфат натрия из водных растворов кристаллизуется в виде крупных кристаллов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. При температуре 49,5 °С соль плавится в своей кристаллизационной воде, около 100 °С обезвоживается, а выше 220 °С разлагается:

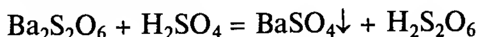


$$4Na_2S_2O_3 \overset{t^\circ}{=} 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

7.10.2. Дитионовая кислота, политионовые кислоты и их соли

При замещении мостикового кислорода в дисерной кислоте на один атом серы или на цепочку атомов серы возникают дитионовая $H_2S_2O_6$, тритионовая и другие политионовые кислоты $H_2S_nO_6$ (n = 3—22) (см. рис. 7.23). Они не выделены в свободном виде, но известны в водных растворах, часто в смеси друг с другом (жидкость Вакенродера).

Благодаря возникновению связи S—S степень окисления атомов серы в дитионовой кислоте $HO_3S—SO_3H$ формально составляет +5. Кислота в свободном виде не выделена, однако обменным взаимодействием получены ее достаточно концентрированные растворы:



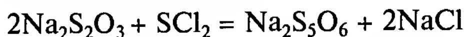
$$Ba_2S_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2S_2O_6$$

Соли (дитионаты) синтезируют окислением водных растворов SO_2 суспензиями порошков оксидов марганца MnO_2 или железа Fe_2O_3:



$$2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6$$

При $n \geq 3$ в политионовых кислотах $H_2S_nO_6$ появляются сульфидные мостики, состоящие из атомов серы в отрицательной степени окисления ($K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6$, $K_2S_6O_6$). Политионаты можно получить взаимодействием тиосульфатов с хлоридами серы, например:



$$2Na_2S_2O_3 + SCl_2 = Na_2S_5O_6 + 2NaCl$$

Поскольку в жидкости Вакенродера (см. подразд. 7.6.2) содержится довольно много пентатионовой кислоты, $K_2S_5O_6$ может быть выделен из нее добавлением ацетата калия. Далее по реакции обмена с винной кислотой может быть выделена и сама кислота $H_2S_5O_6$ после кристаллизации тартрата калия.

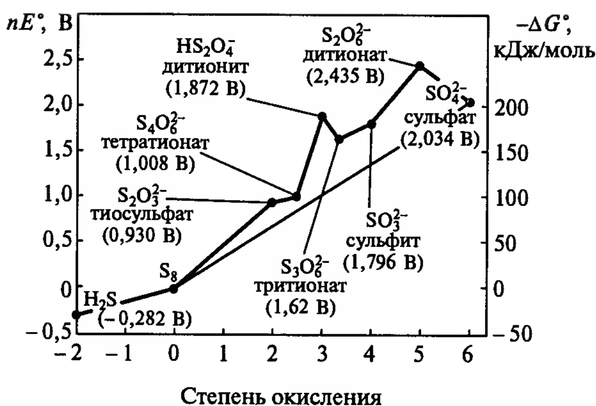
Тетратионаты получают окислением иодом тиосульфата, а удобным методом синтеза тритионатов является взаимодействие тиосульфата с 30 %-м раствором пероксида водорода:



$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

При нагревании политионаты разлагаются на сульфат, сернистый газ и (если $n \geq 3$) серу.

Рис. 7.24. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для серы в кислых (pH 0) растворах



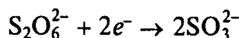
Сера благодаря способности к катенации и разнообразию степеней окисления образует множество оксокислот различной устойчивости. Термодинамическую стабильность и взаимные переходы соединений серы с разной степенью окисления удобно сопоставить с помощью диаграммы вольт-эквивалент — степень окисления (рис. 7.24).

Из диаграммы следует, что H_2S термодинамически может восстанавливать все оксокислоты до свободной серы. Кроме того, поскольку вольт-эквиваленты оксокислот серы с промежуточными степенями окисления лежат выше линии, соединяющей вольт-эквиваленты SO_4^{2-}/S, то указанные оксокислоты могут диспропорционировать на серную кислоту и серу. Окислителями средней силы их можно окислить до H_2SO_4, а сильными восстановителями ($Zn + H^+$, $Al + OH^-$) восстановить до сероводорода или его солей. В соответствии с диаграммой окислительных состояний сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) дитионаты окисляются до сульфатов:



$$S_2O_6^{2-} - 2e^- + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

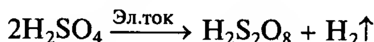
а сильными восстановителями (амальгамой натрия Na/Hg) восстанавливаются до сульфитов и дитионитов $S_2O_5^{2-}$:



$$S_2O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_3^{2-}$$

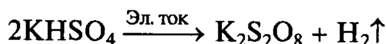
7.10.3. Пероксосерные и галогенсульфоновые кислоты

При замене мостикового кислорода дисерной кислоты на пероксидную группу —О—О— образуется пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$ (см. рис. 7.23). Она представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и плавящиеся с разложением при 65 °С. Пероксодисерную кислоту синтезируют электролизом водного раствора серной кислоты:



$$2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Эл.ток}} H_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

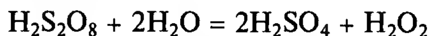
а ее соли — пероксодисульфаты (персульфаты) — анодным окислением сульфатов:



$$2KHSO_4 \xrightarrow{\text{Эл. ток}} K_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

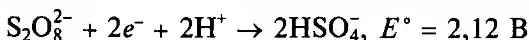
Ион $S_2O_8^{2-}$ построен из двух тетраэдров SO_4, соединенных между собой пероксидной группой —О—О. $H_2S_2O_8$ смешивается с водой в любых пропорциях.

Реакция взаимодействия с водой используется для получения пероксида водорода:



$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Соли пероксодисерной кислоты — сильнейшие окислители:

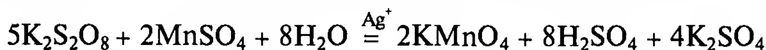


$$S_2O_8^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2HSO_4^-,\ E^\circ = 2{,}12\ В$$



$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-},\ E^\circ = 2{,}01\ В$$

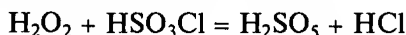
Ион $S_2O_8^{2-}$ в присутствии катализатора (Ag^+) окисляет ион Mn^{2+} в перманганат:



$$5K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \overset{Ag^+}{=} 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 4K_2SO_4$$

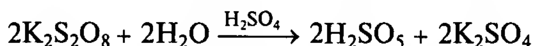
Персульфаты используют в лабораторной практике как окислители. При слабом нагревании они отщепляют кислород, переходя в пиросульфаты. При выборе персульфата необходимо помнить, что калиевая соль гораздо хуже растворима в воде (1,7 г в 100 г воды при 0 °С), чем аммонийная (58,2 г в 100 г воды при 0 °С).

При замене атома кислорода гидроксильной группы в H_2SO_4 на пероксидную группу образуется пероксомоносерная кислота H_2SO_5 — кислота Каро́ (см. рис. 7.23). Безводную H_2SO_5 получают при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с безводным пероксидом водорода:



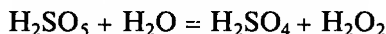
$$H_2O_2 + HSO_3Cl = H_2SO_5 + HCl$$

а также при действии концентрированной H_2SO_4 на пероксодисульфаты:



$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2H_2SO_5 + 2K_2SO_4$$

Кислота H_2SO_5 одноосновная, так как атом водорода пероксидной группировки не диссоциирует. H_2SO_5 активно взаимодействует с водой:

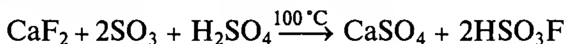


$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

В кристаллическом виде она взрывоопасна. Ее соли термически малоустойчивы и при нагревании превращаются в сульфаты, выделяя кислород.

Галогенсульфоновые кислоты HSO_3X можно рассматривать как продукт замещения гидроксильной группы серной кислоты на атом галогена (X = F, Cl, Br). Их синтезируют взаимодействием галогеноводорода с жидким SO_3. Устойчивость HSO_3X понижается в ряду F > Cl > Br. Иодсульфоновая кислота неизвестна.

Фторсульфоновая кислота HSO_3F — бесцветная жидкость ($t_{пл} = -89\ °C$, $t_{кип} = 163\ °C$), в отличие от хлорсульфоновой практически не гидролизующаяся водой. Атом фтора усиливает ионный характер связи O—H и приводит к повышению силы фторсульфоновой кислоты по сравнению с серной. HSO_3F получают взаимодействием SO_3 с HF или по реакции



$$CaF_2 + 2SO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{100\ °C} CaSO_4 + 2HSO_3F$$

Фторсульфоновая кислота является одной из самых сильных кислот, в ее среде в роли оснований выступают даже такие кислоты Льюиса, как SbF_3 и BF_3. Исключение составляет SbF_5 — его введение еще более усиливает кислотность. Смеси фторсульфоновой кислоты с SbF_5 и SO_3 представляют собой сверх-

кислоты — самые сильные из известных кислот. Соли фторсульфоновой кислоты — фторсульфонаты — получают взаимодействием фторидов с серным ангидридом. По растворимости они близки перхлоратам.

7.11. ГАЛОГЕНИДЫ ХАЛЬКОГЕНОВ

Все галогениды можно разделить на несколько групп: низшие (например, S_nCl_2 и S_nBr_2 (n = 3 – 8), Te_3Cl_2, Te_2Br), дигалогениды ($ЭX_2$), тетрагалогениды ($ЭX_4$) и высшие ($ЭF_6$). С увеличением размера атома галогена прочность химических связей сера—галоген (табл. 7.10) понижается от F к I, поэтому бинарные иодиды серы и селена не образуются.

Низшие галогениды халькогенов синтезируют взаимодействием простых веществ в требуемых соотношениях:



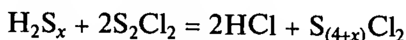
$$2Te + {}^1/_2Br_2 = Te_2Br$$

восстановлением высших галогенидов самими халькогенами:



$$SeX_4 + 3Se = 2Se_2X_2 \ (X = Cl, Br)$$

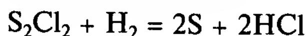
обработкой полисульфанов галогенидами серы:



$$H_2S_x + 2S_2Cl_2 = 2HCl + S_{(4+x)}Cl_2$$

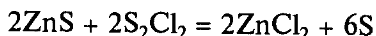
Цепи атомов серы в дихлор- и дибромсульфанах стабилизированы концевыми связями S—Cl и S—Br. Первые восемь членов семейства S_nCl_2 выделены в индивидуальном виде. Это желтые или красные вязкие жидкости с раздражающим запахом, дымящие на воздухе, термически неустойчивые, разлагающиеся водой. В смесях присутствуют соединения вплоть до $S_{100}Cl_2$. Из них наиболее известен хлорид S_2Cl_2 ($t_{пл}$ = 82 °С, $t_{кип}$ = 137 °С (с разложением)), используемый в качестве вулканизатора резины и хлорирующего реагента при переработке некоторых минералов. Чистый продукт имеет золотисто-желтый цвет, однако примесь дихлорида часто придает ему красноватый оттенок. При его гидролизе образуются сероводород, HCl и сернистый газ, а также некоторое количество политионовых кислот и серы.

Водород восстанавливает пары S_2Cl_2 до серы:



$$S_2Cl_2 + H_2 = 2S + 2HCl$$

Реакция с кислородом протекает при температуре красного каления с образованием Cl_2, SO_2 и SO_3. Монохлорид серы может быть использован в качестве хлорирующего агента:



$$2ZnS + 2S_2Cl_2 = 2ZnCl_2 + 6S$$

Дибромсульфаны S_nBr_2 (n = 2—8) очень нестабильные.

Таблица 7.10

Энергии связей сера—галоген

Связь	S—F	S—Cl	S—Br	S—I
Энергия, кДж/моль	327	271	218	~70

В основе структуры низших галогенидов теллура цепной мотив строения самого Te (...—Te—Te—$TeCl_2$—Te—Te—$TeCl_2$—...). Эти соединения намного устойчивее галогенидов серы и селена, они не гидролизуются водой и не окисляются кислородом воздуха при стандартных условиях.

Фториды во многом отличаются от других галогенидов по устойчивости, химической активности и составу. Соединения FSSF (1,2-дифтордисульфид) и SSF_2 (1,1-дифтордисульфид или тионилфторид) и аналогичные S_2Cl_2 и Se_2F_2 представляют редкие в неорганической химии примеры структурной изомерии:



В воде они быстро распадаются на серу, HX и политионовые кислоты:



$$5SSF_2 + 6H_2O \rightarrow 6S + H_2S_4O_6 + 10HF$$

Среди дигалогенидов халькогенов $ЭX_2$ доказано существование SCl_2 и дигалогенидов полония $PoCl_2$ и $PoBr_2$. Дихлорид серы представляет собой темно-красную жидкость ($t_{пл} = -121$ °C, $t_{кип} = 60$ °C) с удушливым запахом. В воде она гидролизуется, распадаясь на хлороводород, серу, серную кислоту и смесь политионовых кислот. SCl_2 получают хлорированием монохлорида:



$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$$

При $T > 70$ °C реакция протекает в обратном направлении. Полученный продукт стабилизируют добавлением PCl_3.

Молекула SCl_2 имеет угловую форму. Соединение используется для хлорирования органических веществ.

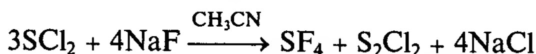
Дигалогениды полония, полученные из простых веществ или восстановлением тетрагалогенидов, — интенсивно окрашенные кристаллические соединения с высокими температурами плавления ($PoCl_2$ 355 °C и $PoBr_2$ 270 °C).

Наиболее многочисленны тетрагалогениды, их синтезируют галогенированием простых веществ или оксидов:

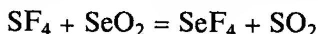


$$ЭO_2 + 2X_2 + 2C \overset{t^\circ}{=} ЭX_4 + 2CO\uparrow$$

Тетрафториды SF_4 ($t_{кип} = -38$ °C), SeF_4 ($t_{пл} = -10$ °C) и TeF_4 ($t_{пл} = -129$ °C) получают контролируемым фторированием простых веществ или низших галогенидов фтором, фторидами и другими фторирующими агентами:



$$3SCl_2 + 4NaF \xrightarrow{CH_3CN} SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$



$$SF_4 + SeO_2 = SeF_4 + SO_2$$

Строение молекул SF_4 и SeF_4 в газовой фазе описывают моделью отталкивания валентных электронных пар. Геометрическая форма молекул SF_4 и SeF_4 — тригональная бипирамида с неподеленной электронной парой в экваториальной позиции (рис. 7.25). Наличие неподеленной пары приводит к сильному искажению структуры: экваториальные углы $F_{экв}SF_{экв}$ уменьшаются от 120° до 103°, а аксиальный угол $F_{акс}SF_{акс}$ — от 180° до 173,1°, длины связей S—$F_{акс}$ и S—$F_{экв}$ оказываются разными. Влияние неподеленной электронной пары в случае SeF_4 еще более сильное: угол $F_{акс}SeF_{акс}$ равен 169,2°.

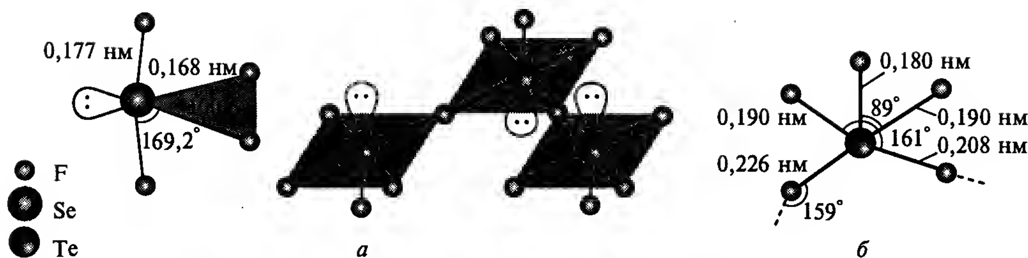


Рис. 7.25. Строение молекул:
а — SeF_4 в газовой фазе; *б* — твердого TeF_4

Тетрафторид SF_4 — бесцветный ядовитый газ, хорошо растворимый в бензоле, но мгновенно разлагающийся водой до HF и SO_2. Он проявляет свойства акцептора и донора электронной пары, т. е. является как кислотой, так и основанием Льюиса. Это вещество используется в качестве фторирующего агента при получении неорганических и органических фторидов:

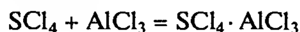


$$4BCl_3 + 3SF_4 = 4BF_3 + 3SCl_2 + 3Cl_2$$

Тетрафториды селена и теллура имеют полимерное строение. Они также используются как фторирующие агенты, причем TeF_4 действует намного эффективнее: он легко фторирует SiO_2 и взаимодействует с Cu, Ag, Au, Ni, образуя фториды и теллуриды металлов.

Остальные галогениды по строению и свойствам сильно отличаются от фторидов.

Хлорирование SCl_2 жидким хлором при температуре –78 °C приводит к образованию бледно-желтых кристаллов тетрахлорида SCl_4, которые устойчивы лишь ниже –33 °C. Ему приписывают ионное строение $SCl_3^+Cl^-$. При взаимодействии с льюисовскими кислотами SCl_4 образует устойчивые аддукты:

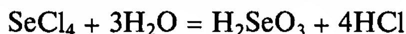


$$SCl_4 + AlCl_3 = SCl_4 \cdot AlCl_3$$

Этот твердый аддукт и его расплав (127 °C) образованы ионами $[SCl_3^+][AlCl_4^-]$.

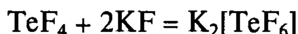
Твердые тетрагалогениды селена и теллура являются тетрамерами $Э_4X_{16}$. Они имеют структуру куба, в углах которого чередуются атомы халькогена и галогена (рис. 7.26). В отличие от них тетрагалогениды полония имеют солеобразный характер.

Все тетрагалогениды сравнительно легко гидролизуются до соответствующих кислот:



$$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$$

и взаимодействуют с галогенидами металлов с образованием комплексных соединений:



$$TeF_4 + 2KF = K_2[TeF_6]$$



$$PoCl_4 + 2KCl \rightarrow K_2[PoCl_6]$$

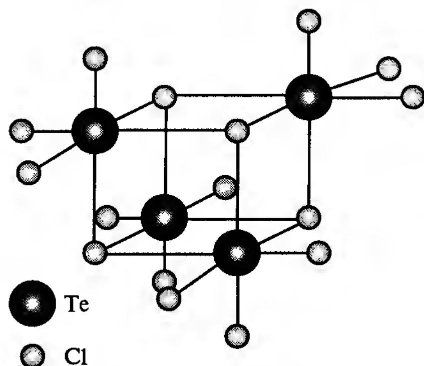


Рис. 7.26. Строение $TeCl_4$

Исключение составляют $TeBr_4$, TeI_4, которые не взаимодействуют с водой при комнатной температуре.

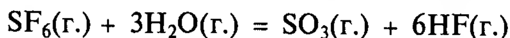
Геометрическая форма комплексных ионов $[SeCl_6]^{2-}$, $[TeF_6]^{2-}$ и $[PoI_6]^{2-}$ соответствует правильному октаэдру.

Для халькогенов в высшей степени окисления известны гексафториды SF_6, SeF_6 и TeF_6 и смешанные галогениды $SClF_5$, $SBrF_5$, $TeClF_5$ и $TeBrF_5$. Высший фторид серы SF_6 отличается устойчивостью и химической инертностью. Это газ без запаха и вкуса, не гидролизуется водой. Он не горит и не поддерживает горение, выдерживает нагревание до температуры 500 °С, не взаимодействует с большинством металлов и неметаллов даже при нагревании. С кипящим натрием SF_6 взаимодействует по уравнению



$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF$$

Высокая устойчивость SF_6 по сравнению с другими фторидами обусловлена кинетическими факторами. Шесть атомов фтора экранируют атом серы и мешают приближению возможных атакующих групп. Термодинамически же гидролиз SF_6:



$$SF_6(г.) + 3H_2O(г.) = SO_3(г.) + 6HF(г.)$$

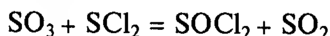
возможен, поскольку изменение энергии Гиббса этого процесса составляет $\Delta G° = -301{,}2$ кДж/моль. Химическая инертность и диэлектрические свойства SF_6 (газообразного изолятора) широко используются в высоковольтных аппаратах.

Высший фторид селена SeF_6 по отношению к воде напоминает SF_6, но разлагается водными растворами KI и $Na_2S_2O_3$. Гексафторид теллура при попадании в воду полностью гидролизуется.

7.12. ОКСОГАЛОГЕНИДЫ

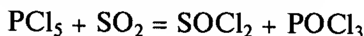
Известны тионилгалогениды состава $ЭOF_2$, $ЭOCl_2$, $ЭOBr_2$ (Э = S, Se). Соединения селена по сравнению с аналогичными соединениями серы обладают более высокими температурами плавления и кипения. Молекулы $ЭOX_2$ имеют пирамидальное строение; неподеленная электронная пара направлена от плоскости OX_2.

Практически наиболее важен тионилхлорид $SOCl_2$ — бесцветная, легколетучая жидкость ($t_{кип}$ = 77 °С) с запахом, похожим на сернистый газ. Ее получают взаимодействием SO_3 и SCl_2:



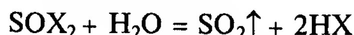
$$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$$

или хлорированием SO_2 пентахлоридом фосфора:

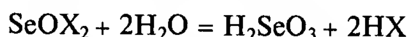


$$PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$$

Оксогалогениды $ЭOX_2$ разлагаются водой:



$$SOX_2 + H_2O = SO_2\uparrow + 2HX$$



$$SeOX_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HX$$

с образованием кислоты $H_2ЭO_3$ или ее ангидрида и поэтому являются галогенангидридами кислот Э(IV). С этим связано использование хлорида тионила в

качестве эффективного осушителя и для получения безводных хлоридов металлов

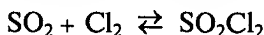


$$6SOCl_2 + AlCl_3 \cdot 6H_2O \overset{t^\circ}{=} AlCl_3 + 12HCl\uparrow + 6SO_2\uparrow$$

Выше температуры кипения $SOCl_2$ распадается на S_2Cl_2, SO_2 и Cl_2, благодаря чему служит хлорирующим и окисляющим реагентом. Тионилхлорид, а также $SeOCl_2$ используют в качестве ионизирующего неводного растворителя.

Реакция между $SOCl_2$ и NH_3 в газовой фазе приводит к образованию сульфинилимида HNSO, который неустойчив и разлагается на сложную смесь амидов, имидов и аммонийных солей.

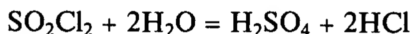
Подобно оксогалогенидам халькогенов(IV) оксогалогенидные производные серы SO_2X_2, селена SeO_2X_2 и теллура TeO_2F_2 представляют собой химически активные соединения и в обычных условиях существуют в виде бесцветных летучих жидкостей или газов. Наиболее важным из них является сульфурилхлорид SO_2Cl_2 — бесцветная, очень подвижная жидкость ($t_{кип}$ = 69 °С) с удушливым запахом. Ее синтезируют прямым хлорированием сернистого газа в присутствии катализатора (активированный уголь, камфора, $FeCl_3$):



$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

Выше 300 °С равновесие смещено влево. Благодаря этому SO_2Cl_2 используется в качестве хлорирующего и окислительного реагента.

SO_2Cl_2 можно рассматривать как хлорангидрид серной кислоты. Он легко гидролизуется водой:

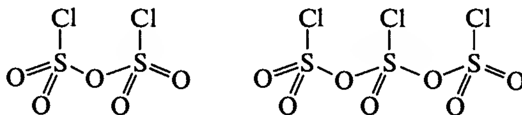


$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

а при взаимодействии с аммиаком образует сульфамид $SO_2(NH_2)_2$ — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Органические производные сульфамида широко используются в медицине.

Молекулы SO_2X_2 представляют собой искаженные тетраэдры, внутри которых находятся атомы серы; углы OSO близки к 120°.

При взаимодействии серного ангидрида с четыреххлористым углеродом образуются хлориды дисульфурила ($S_2O_5Cl_2$) и трисульфурила ($S_3O_8Cl_2$) — бесцветные жидкости, гидролизующиеся водой. Атомы серы связаны в них кислородными мостиками:



Контрольные вопросы

1. Объясните, почему для кислорода неизвестны цепи длиной более четырех атомов, в то время как для серы, селена и теллура известны бесконечные цепочки.

2. Предложите способ синтеза серы S_{12}.

3. Почему озонид калия не получают взаимодействием простых веществ? Предложите альтернативный способ синтеза этого соединения.

4. Почему угол НЭН в воде равен 104,5°, а в остальных халькогеноводородах приближается к 90°?

5. Можно ли осадить сероводородом из 0,1 М раствора сульфиды марганца(II) и никеля(II)? Ответ подтвердите расчетом, воспользовавшись данными о произведениях растворимости.

6. При действии сульфита натрия на раствор медного купороса не удается осадить сульфит меди(II). В зависимости от условий в осадок выпадает вещество состава $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ либо сульфит меди(I). Приведите объяснение.

7. С чем связана бóльшая окислительная способность селеновой кислоты по сравнению с серной и ортотеллуровой?

8. Возможно ли получение чистой (100 %-й) серной кислоты упариванием ее 98 %-го раствора?

9. Изобразите схематично изменение электропроводности серной кислоты в зависимости от ее концентрации.

10. Свинец практически не реагирует с 92 %-й серной кислотой, но быстро растворяется в чистой (100 %-й) серной кислоте. Чем это можно объяснить?

11. При взаимодействии селена с серным ангидридом образуется смешанный оксид $SeSO_3$. Запишите уравнение реакции взаимодействия его с водой.

12. Почему сульфат бария нерастворим в горячей концентрированной соляной кислоте, а селенат бария — растворим? Напишите уравнение реакции.

13. При взаимодействии мочевины или аммиака с олеумом образуется сульфаминовая кислота HSO_3NH_2 — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При подкислении они медленно гидролизуются. Напишите уравнения реакций.

Глава 8
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 17-Й ГРУППЫ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам 17-й группы относятся фтор ${}_{9}F$, хлор ${}_{17}Cl$, бром ${}_{35}Br$, иод ${}_{53}I$, астат ${}_{85}At$. Название этих элементов — *галогены* (греч. «рождающие соли») — обусловлено тем, что большинство их соединений с металлами представляют собой типичные соли (KF, NaCl и т. п.).

Электронная конфигурация и некоторые характеристики атомов галогенов приведены в табл. 8.1.

В основном состоянии атомы галогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^5, где n — главное квантовое число (или номер периода). Свойства фтора,

Таблица 8.1

Свойства элементов 17-й группы

Свойство	F	Cl	Br	I	At
Заряд ядра Z	9	17	35	53	85
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[He]2s^22p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
Энергия ионизации I_1, кДж/моль	1682	1255	1143	1009	930
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	333	349	325	295	270
Электроотрицательность:					
по Полингу	4,00	3,20	3,00	2,70	2,20
по Оллреду—Рохову	4,10	2,83	2,48	2,21	1,96
Атомный радиус, нм	0,039	0,073	0,085	0,104	Неизвестен
Устойчивые степени окисления	−1, 0	−1, 0, +1, +3, (+4), +5, (+6), +7	−1, 0, +1, +3, (+4), +5, +7	−1, 0, +1, +3, +5, +7	−1, 0, +5

как и других элементов второго периода, отличаются от свойств более тяжелых аналогов. Электроны $2s^2$ и $2p^5$ атома фтора слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно меньшему радиусу, бо́льшим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. При переходе от фтора к иоду размер атомов и возможные координационные числа увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Сродство к электрону фтора меньше, чем хлора. Это связано с сильным межэлектронным отталкиванием. При переходе от хлора к иоду сродство к электрону понижается из-за увеличения радиуса атома галогена. Фтор обладает высокой электроотрицательностью. Это приводит к тому, что для фтора из всех возможных степеней окисления (–1, 0, +1, +3, +5, +7) характерны только –1, 0.

Известны ковалентные соединения, формально содержащие атом галогена, в том числе и фтора, в положительной степени окисления, например $Br^{+1}ONO_2$, $F^{+1}OClO_3$, $I^{+3}(ONO_2)_3$. Здесь атом галогена ковалентно связан с оксоанионом через мостиковый атом кислорода. Указанные соединения неустойчивы и легко разрушаются водой.

Следует также отметить высокие по сравнению с другими галогенами энтальпии образования ионных и ковалентных фторидов. В случае ионных фторидов это обусловлено небольшим размером иона F^-, сильным кулоновским взаимодействием и соответственно высокой энергией кристаллической решетки. Высокая энтальпия образования ковалентных фторидов связана с малым радиусом атома фтора (см. табл. 8.1), с бо́льшим по сравнению с другими галогенами перекрыванием атомных орбиталей и, значит, с более прочной ковалентной связью. Например, в молекулах NF_3 и NCl_3 энергия связи N—X составляет 272 и 193 кДж/моль соответственно.

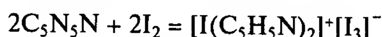
Галогены — типичные неметаллы, под действием восстановителей превращающиеся в галогенид-ионы X^-. Ионный характер галогенидов несколько ослабевает с ростом порядкового номера, что является следствием уменьшения электроотрицательности (см. разд. 8.7). В соединениях с более электроотрицательными элементами галогены проявляют положительные степени окисления.

Соединения галогенов в положительных степенях окисления проявляют окислительные свойства. Согласно значениям стандартных потенциалов для X^{+1} окислительная активность меняется в ряду Cl > Br > I, для X^{+5} — в ряду Br ≈ Cl > I, а для X^{+7} — в ряду Br > I > Cl, соответствующему вторичной периодичности (см. разд. 6.1). Кинетически наиболее лабильными являются соединения иода — иодаты и периодаты.

Соединения, в которых атом галогена выступал бы как одновалентный катион X^+, в водных растворах неизвестны, поскольку энергетические затраты на ионизацию не компенсируются энергией кристаллической решетки и сольватации. Однако в неводных средах удается выделить простые и комплексные соли, в которых атом галогена находится в положительной степени окисления +1:



$$Cl_2 + HSO_3F = Cl^+[SO_3F]^- + HCl$$



$$2C_5N_5N + 2I_2 = [I(C_5H_5N)_2]^+[I_3]^-$$

Известны *поликатионы галогенов* X_2^+, X_3^+, а также соединения, включающие *анионные формы полигалогенидов* X_3^-, X_5^- и т.д. (см. разд. 8.11). В 2000 г. был открыт ион Cl_4^+,

имеющий форму прямоугольника со сторонами 0,194 и 0,294 нм. Он содержится в $Cl_4^+[IrF_6]^-$ — синих кристаллах, образующихся при взаимодействии иридия с хлором при ~196 °C*.

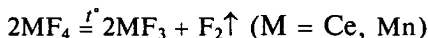
Астат по своим свойствам напоминает иод. Например, идентифицированы соединения HAt, CH_3At, BiAt, $Ba(AtO_3)_2$. Однако соединения с высшей степенью окисления At^{+7} не получены**.

8.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Содержание фтора, хлора, брома и иода в земной коре составляет 0,06, 0,02, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ мас. % соответственно.

Фтор встречается в природе в виде фторидов, например флюорита CaF_2. Свободный фтор F_2 получают электролизом расплавов фторидов щелочных металлов. Для понижения температуры плавления электролизу подвергают фториды состава $KF \cdot 2HF$, что позволяет проводить процесс при температуре 100 °C (температура плавления KF 857 °C). Материалом для электролизера (рис. 8.1) служат медь, никель или сталь. Стенки электролизера покрываются плотной пленкой фторида, препятствующей коррозии реактора. Для предотвращения взрыва при взаимодействии фтора с выделяющимся на катоде водородом в электролизере установлен стальной цилиндр, разделяющий катодное и анодное пространство.

В лабораторных условиях фтор можно получить разложением высших фторидов некоторых металлов:

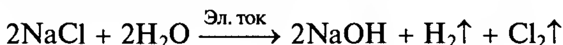


$$2MF_4 \overset{t^\circ}{=} 2MF_3 + F_2\uparrow \ (M = Ce, Mn)$$



$$2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \overset{t^\circ}{=} 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2\uparrow$$

Хлор встречается в природе в основном в виде хлоридов. При испарении морей и соляных озер образуются мощные залежи галита NaCl, являющегося основным источником хлора. Промышленное производство хлора основано на электролизе концентрированного раствора NaCl в электролизере с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространство:



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

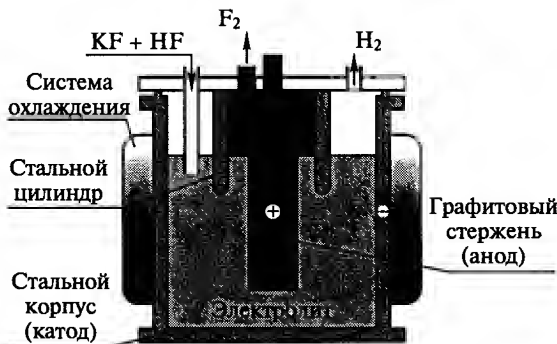
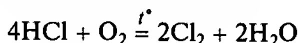


Рис. 8.1. Схема электролизера для получения фтора

* *Seidel S., Seppelt K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 3923.

** *Зломанов В. П.* // Соросовский образовательный журн. 2001. № 7. С. 46.

До разработки электролитических методов хлор получали окислением хлороводорода или хлоридов. На катализаторе (хлорид меди(II), оксиды хрома) смесь HCl с кислородом при 430 °С превращается в хлор с выходом 80 %:



$$4HCl + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2Cl_2 + 2H_2O$$

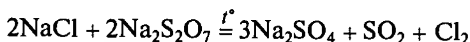
От примеси хлороводорода избавляются, пропуская смесь продуктов через воду.

Другой старый промышленный метод основан на реакции серного ангидрида с поваренной солью:



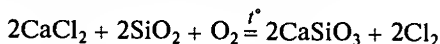
$$2NaCl + 3SO_3 \overset{t^\circ}{=} Na_2S_2O_7 + SO_2 + Cl_2$$

При температуре выше 480 °С пиросульфат разлагается с выделением SO_3, который также вступает в реакцию



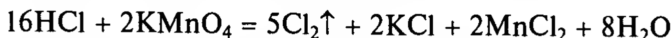
$$2NaCl + 2Na_2S_2O_7 \overset{t^\circ}{=} 3Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$$

Сольве разработал метод получения хлора пропусканием горячего воздуха над раскаленной смесью хлорида кальция и кварцевого песка:



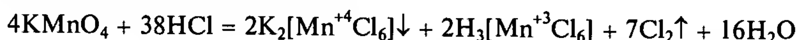
$$2CaCl_2 + 2SiO_2 + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2CaSiO_3 + 2Cl_2$$

В лабораторных условиях хлор получают взаимодействием концентрированной HCl с окислителями — $KMnO_4$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$ и т. п.:



$$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

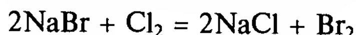
Реакция твердого $KMnO_4$ с концентрированной HCl протекает с образованием темно-коричневого малорастворимого гексахлороманганата(IV) калия и раствора, содержащего хлоридные комплексы Mn(III):



$$4KMnO_4 + 38HCl = 2K_2[Mn^{+4}Cl_6]\downarrow + 2H_3[Mn^{+3}Cl_6] + 7Cl_2\uparrow + 16H_2O$$

Полное восстановление $KMnO_4$ до $MnCl_2$ происходит при большом избытке HCl.

Бром, содержащийся в морской воде (примерно 0,065 г/л) и буровых водах в виде бромидов, извлекают путем обработки реакционной смеси хлором при pH 3,5, чтобы избежать образования солей оксокислот брома:

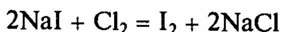


$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

Раствор, содержащий бром, обрабатывают содой, затем подкисляют и вновь образовавшийся Br_2 перегоняют с водяным паром.

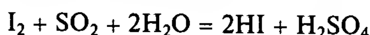
Аналогичным образом из морской воды, буровых вод и золы, образующейся при сгорании морских водорослей, выделяют иод.

В морской воде и буровых водах иод содержится в виде иодидов, а в золе — в форме иодатов*. Иодиды, содержащиеся в буровых водах, окисляют в слабокислой среде хлором:



$$2NaI + Cl_2 = I_2 + 2NaCl$$

а выделившийся свободный иод выдувают водяным паром и с целью очистки вновь переводят в HI, пропуская через сернистый газ:



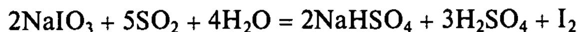
$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

---

* В природе найдено более 3200 галогенорганических соединений, половина из которых содержит бром. В их число входят спирты, кетоны, фенолы, алкалоиды, содержащиеся в водорослях, грибах, бактериях, морских животных. Именно они придают морской воде едва заметный специфический запах. См.: *Gribble G. W.* // Chem. Soc. Rev. 1999. V. 28. P. 335.

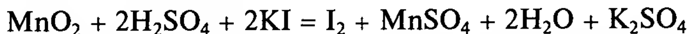
Иодистый водород вновь окисляют хлором до иода в присутствии серной кислоты. Выделившийся иод сплавляют и очищают возгонкой.

Иодаты, образующиеся при сжигании водорослей, восстанавливают до иода сернистым газом:



$$2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 3H_2SO_4 + I_2$$

В лаборатории бром и иод получают взаимодействием галогенидов с окислителем (MnO_2) в кислой среде:



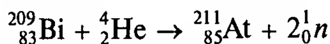
$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2KI = I_2 + MnSO_4 + 2H_2O + K_2SO_4$$

Образующийся иод экстрагируют или отделяют перегонкой с водяным паром. Иод также может быть получен при окислении иодидов солями некоторых переходных металлов (Cu(II), Fe(III)):



$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$$

Астат $_{85}At$ получен бомбардировкой ядер висмута α-частицами:



$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

Ввиду сильной радиоактивности химия соединений астата изучена недостаточно. Пока удалось получить лишь растворы его соединений концентрацией 10^{-8} моль/л.

Мировое производство фтора измеряется тысячами тонн в год. Примерно половина этого количества расходуется на перевод урана в гексафторид, который затем разделяют на изотопы. Фтор применяют для получения гексафторида серы, фторорганических материалов: фторопластов, световодов для оптоэлектроники, высокотемпературных ионных проводников. Ежегодно в мире производится около 50 млн тонн хлора, который используется в качестве сильного и недорогого окислителя при отбеливании целлюлозы, в органическом синтезе, при обеззараживании питьевой воды, а также для получения красителей, фотоматериалов и лекарств. Бром является сырьем для синтеза броморганических веществ, а также бромоводорода, бромидов и броматов. Основное применение иода и его соединений связано с фармацевтической промышленностью, медициной и фотографией.

Свободный хлор (от греч. χλωρός — желто-зеленый) был получен Карлом Шееле (1742—1786) действием соляной кислоты на пиролюзит MnO_2. Долгое время его называли соляной или муриевой кислотой (от лат. muria — рассол). Взаимодействие хлора с раствором KOH изучал Клод Бертолле (1748—1822), выделенный им в 1786 г. хлорат калия носит имя ученого. Раствор, образовавшийся при пропускании хлора через охлажденный раствор KOH, стали называть жавелевой водой, а через едкий натр — лабарраковой. Осадок, получающийся при взаимодействии хлора с известковым молоком, получил название хлорной (или белильной) извести.

Проблема выделения свободного фтора (от греч. φθρος — гибель) волновала многие поколения химиков. Однако решить ее удалось лишь в 1886 г. Муассану, получившему незначительное количество F_2 электролизом HF.

Бром (от греч. βρωμος — зловонный) был открыт в 1825 г. Балларом при обработке соляного рассола KBr смесью пиролюзита и H_2SO_4.

В 1811 г. из золы морских водорослей Бернаром Куртуа был получен иод (от греч. ἰωδης — фиолетовый). В водоросли ламинарии содержание иода достигает 0,45 % (на сухую массу).

В щитовидной железе человека содержится примерно 20 мг иода в виде иодопроизводных аминокислоты тирозина, входящих в состав белка тироглобина. Под действием фермента тироидпероксидазы эти остатки отделяются от белка, формируя тироидные гормоны. Попадая в кровь, они, связываясь с глобулинами и альбуминами, влияют на многие функции организма — регулируют температуру тела, умственную деятельность, физическое состояние. Ежедневно человеку требуется около 0,2 мг иода.

8.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В газообразном, жидком и твердом состояниях галогены построены из двухатомных молекул X_2. Для оценки энергий молекулярных орбиталей галогенов полезна информация об энергиях исходных атомных орбиталей.

На рис. 8.2 представлено изменение потенциальной энергии*[1] атомных *ns*- и *np*-орбиталей для атомов элементов первого, второго, третьего и четвертого периодов Периодической системы Д. И. Менделеева. Энергии отрицательные, так как при взаимодействии положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов энергия выделяется. При переходе от Li к Ne растут заряд ядра, прочность связи с ядром 2*s*-электронов и их экранирующее действие на электроны 2*p*-орбиталей. Таким образом, в этом ряду разность энергий 2*s*- и 2*p*-орбиталей увеличивается. Эффект экранирования приводит к увеличению энергии 3*s*- и 3*p*-, 4*s*- и 4*p*-орбиталей и т. д., а главное — к уменьшению их разности по сравнению с 2*s*- и 2*p*-орбиталями: для фтора разность энергий орбиталей составляет 27,7 эВ, а для хлора уже — 11,6 эВ.

Существенное различие энергий 2*s*- и 2*p*-орбиталей фтора, как и кислорода, приводит к незначительному вкладу 2*s*-орбиталей в образование молекулярных орбиталей 3σ и 4σ*. В результате на энергетической диаграмме моле-

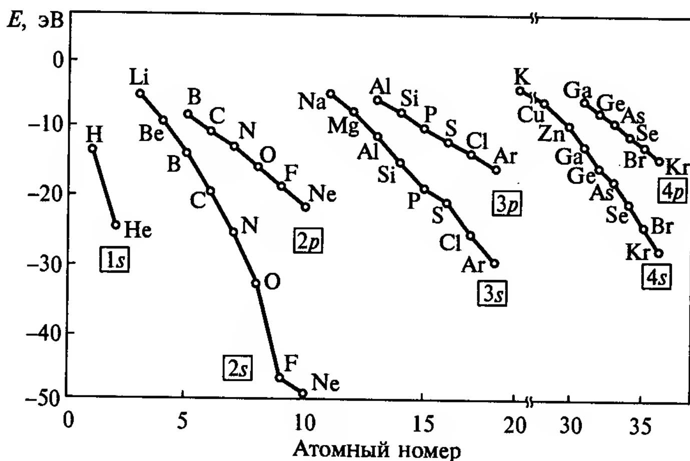


Рис. 8.2. Потенциальная энергия *E* атомных орбиталей 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 4*p* атомов элементов первого, второго, третьего, четвертого периодов

*[1] Указаны средневзвешенные значения для всех возможных электронных состояний, отвечающих одному энергетическому уровню.

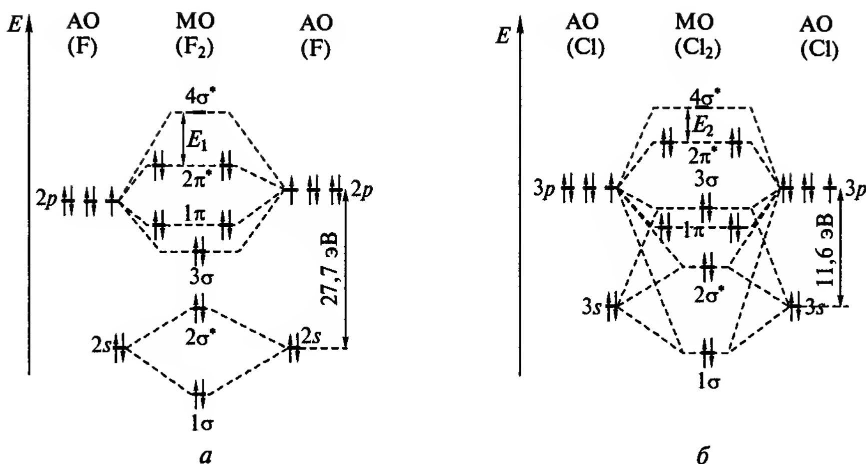


Рис. 8.3. Схема молекулярных орбиталей молекул F_2 (*а*) и Cl_2 (*б*)

кулы F_2 орбиталь 3σ располагается ниже 1π орбиталей (рис. 8.3, *а*). При переходе к молекулам Cl_2, Br_2, I_2 из-за уменьшения разности энергий ($E(ns) - E(np)$) в образовании 3σ-орбиталей участвуют как *ns*-, так и *np*-орбитали, поэтому энергия 3σ-орбитали оказывается выше энергий 1π-орбиталей (рис. 8.3, *б*). Таким образом, электронная конфигурация молекул галогенов изменяется от $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^4$ — для фтора к $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi^*)^4$ — для остальных галогенов. При переходе от фтора к иоду энергия атомных *ns*- и *np*-орбиталей увеличивается, а их разность уменьшается. Следует отметить, что при этом уменьшается и разность энергий между наивысшей занятой и наинизшей свободной молекулярными орбиталями: $E_1 > E_2$ (см. рис. 8.3). Соотношение между энергиями E_1 и E_2 имеет важное значение для объяснения окраски галогенов. Уменьшение разности энергий *ns*- и *np*-подуровней приводит и к увеличению энергии молекулярных орбиталей. Наличие электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях приводит к дестабилизации молекулы, особенно при малом ее размере. Таким образом, прочность связи X—X в молекулах галогенов изменяется по подгруппе немонотонно: $F_2 \ll Cl_2 > Br_2 > I_2$. Например, энергия связи F—F заметно меньше, чем Cl—Cl и Br—Br, и лишь ненамного больше, чем I—I. Это обусловлено малым размером атома фтора и сильным отталкиванием четырех электронов на разрыхляющих орбиталях. Наиболее прочной оказывается молекула хлора, которая в отсутствие света начинает диссоциировать на атомы лишь при 1000 °С (рис. 8.4).

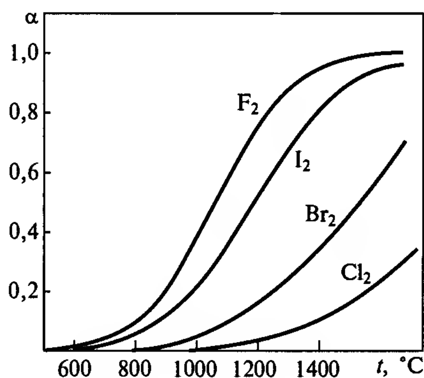


Рис. 8.4. Степень термической диссоциации α галогенов в зависимости от температуры

Молекулы галогенов диамагнитны, так как не содержат неспаренных электронов. Кратность связи равна единице.

В свободном виде все галогены окрашены. Окраска возникает из-за поглощения види-

мого света, т.е. при возбуждении электронов с $2\pi^*$- на $4\sigma^*$-орбитали. При переходе от фтора к иоду разность энергий ΔE этих орбиталей уменьшается, а длина волны λ ($\Delta E = hc/\lambda$) поглощенного света увеличивается. Это приводит к смещению полос поглощения от фиолетовой (400 нм) — для фтора к желто-зеленой (540—560 нм) — для иода. Окраска связана с дополнительным цветом, т.е. теми волнами, которые вещество пропускает, а глаз человека воспринимает. Фтор поглощает свет из видимой части спектра лишь частично и оказывается оранжево-желтым. Хлор поглощает синюю часть (420—490 нм) видимого спектра, пропускает желто-зеленую часть и соответственно имеет эту окраску. В целом при переходе от фтора к иоду длина волны поглощенного света растет, а окраска изменяется от оранжево-желтой (для фтора) до фиолетовой (для паров иода).

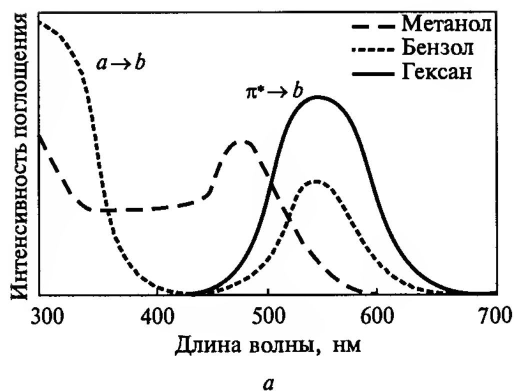
Температуры плавления и кипения (табл. 8.2) монотонно увеличиваются от фтора к иоду по мере роста размеров молекул и усиления межмолекулярного взаимодействия.

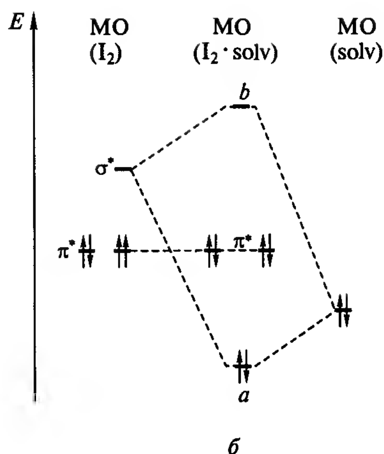
Интересно сравнить окраску иода в различных растворителях. Растворы иода в неполярных растворителях: гексане, четыреххлористом углероде — окрашены в фиолетовый цвет, подобно парам иода ($\lambda = 540—560$ нм). Это свидетельствует о том, что электронные облака растворителя не вступают во взаимодействие с $4\sigma^*$-орбиталями I_2. В донорных растворителях, например триметиламине $(CH_3)_3N$, молекулы которого имеют неподеленную электронную пару, напротив, растворимость иода увеличивается, а растворы приобретают коричневую окраску. Причина этого заключается в образовании комплексного соединения $(CH_3)_3N \rightarrow I—I$. Взаимодействие донорной орбитали растворителя с молекулярной σ^*-орбиталью иода приводит к образованию более низкой по энергии связывающей атомной орбитали a и более высокой по энергии разрыхляющей орбитали b (рис. 8.5). В результате энергия перехода $\pi^* \rightarrow b$ увеличивается по сравнению с энергией перехода $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ в молекуле I_2, а длина волны λ поглощенного света уменьшается от 540—560 нм (в случае паров иода) до 460—480 нм (для сольвата). Раствор сольвата пропускает более длинноволновое красное, желтое и зеленое излучение, смешивание которых приводит к коричневой окраске. В ряде слу-

Таблица 8.2

Физические свойства простых веществ

Свойство	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Цвет	Оранжево-желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Фиолетовый (пар) Черный (кристаллы)
$t_{пл}$, °C	–220	–100	–7	114 (кристаллы) (12 кПа)
$t_{кип}$, °C	–188	–34	59	185 (кристаллы)
Энергия гомолитического разрыва связи X—X, кДж/моль	159	243	193	151 (пар)
Энергия гетеролитического разрыва связи X—X, кДж/моль	1510	1150	1011	866 (пар)





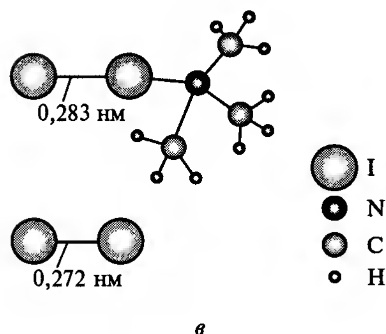


Рис. 8.5. Электронные спектры поглощения иода в различных растворителях (*а*); взаимодействие σ-орбитали I_2 с донорной орбиталью растворителя solv (*б*); строение комплекса с переносом заряда $I_2 \leftarrow N(CH_3)_3$ и молекулы I_2 (*в*)

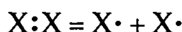
чаев сольваты выделены в кристаллическом виде (например, с ацетонитрилом, пиридином).

При нагревании растворов иода в донорных растворителях (метаноле) происходит изменение коричневой окраски на фиолетовую, что связано с распадом сольватов. При охлаждении коричневое окрашивание восстанавливается.

Кроме полосы поглощения, связанной с рассматриваемым $\pi^* \to b$ переходом, наблюдается полоса, расположенная в ультрафиолетовой области (230—400 нм) и обусловленная переходом электронов с *a*- на *b*-орбиталь. Эта полоса фактически связана с переносом заряда, т.е. переходом электронов с орбитали, локализованной на лиганде, на орбиталь, локализованную на иоде. Такие комплексы называют ***комплексами с переносом заряда***.

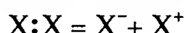
8.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическая связь в молекулах галогенов может разрываться по гомолитическому или гетеролитическому механизму. В первом случае электронная плотность распределяется поровну между атомами так, что образуются два атома X· с неспаренным электроном:



$$X{:}X = X\cdot + X\cdot$$

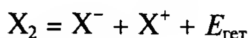
Во втором случае электронная плотность смещается к одному из атомов, при этом образуются положительная X^+ и отрицательная X^- частицы:



$$X{:}X = X^- + X^+$$

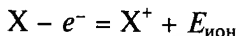
Энергия гомолитического распада ($E_{гом}$) (или энергия связи X—X) изменяется немонотонно: увеличивается от фтора к хлору, а от хлора к иоду уменьшается (см. табл. 8.2).

Энергию гетеролитического распада ($E_{гет}$):



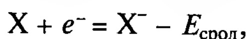
$$X_2 = X^- + X^+ + E_{гет}$$

можно вычислить, комбинируя энергию $E_{гом}$ (табл. 8.2), энергию ионизации $E_{ион}$ (см. табл. 8.1):



$$X - e^- = X^+ + E_{ион}$$

и энергию сродства к электрону $E_{срод}$ (см. табл. 8.1):



$$X + e^- = X^- - E_{срод},$$

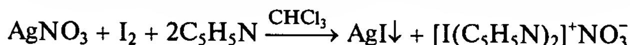
получим

$$E_{гет} = E_{гом} + E_{ион} - E_{срод}.$$

Значения $E_{гет}$ (см. табл. 8.2) монотонно уменьшаются в ряду фтор — хлор — бром — иод. Это объясняется тем, что наибольший вклад в $E_{гет}$ вносит энергия ионизации, которая в ряду галогенов уменьшается монотонно (см. табл. 8.1).

Гетеролитический распад наиболее вероятен для иода, поскольку энергия, затрачиваемая в таком процессе, наименьшая и может быть скомпенсирована энергией кристаллической решетки, энергией сольватации и т. п.

Например, выделено соединение $[I(C_5H_5N)_2]^+NO_3^-$, в котором энергетические затраты компенсированы образованием сильной ковалентной связи между катионами I^+ и пиридином C_5H_5N — донором электронной пары (основанием Льюиса):



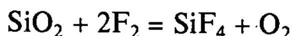
$$AgNO_3 + I_2 + 2C_5H_5N \xrightarrow{CHCl_3} AgI\downarrow + [I(C_5H_5N)_2]^+NO_3^-$$

При взаимодействии с неметаллами и металлами связь в молекулах X_2 чаще всего разрывается по гомолитическому механизму. Этому способствуют нагревание, освещение, катализаторы.

Основные химические свойства простых веществ представлены в табл. 8.3.

По химическим свойствам галогены — самые активные неметаллы. Из-за низкой энергии диссоциации молекулы F_2 (см. табл. 8.2) наивысшей электроотрицательности атома фтора и высокой энергии гидратации иона F^- фтор является наиболее реакционноспособным не только среди галогенов, но и, пожалуй, среди всех веществ. Он непосредственно взаимодействует практически со всеми простыми веществами, за исключением легких инертных газов: гелия, неона, аргона. Если элемент может проявлять несколько степеней окисления, то, как правило, образуются высшие возможные фториды (SF_6, VF_5, CoF_3 и т. п.). Взаимодействие фтора с некоторыми переходными металлами, например никелем, протекает крайне медленно из-за образования на их поверхности тонкой защитной пленки соответствующего фторида металла.

В атмосфере фтора сгорает вода (см. разд. 8.5), стеклянная вата и порошок кварца:



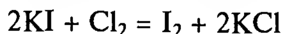
$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

разлагаются многие соли:



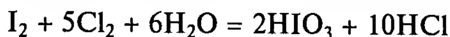
$$2F_2 + Na_2SO_4 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$$

От фтора к иоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная — увеличивается. С этой точки зрения представляют интерес процессы, протекающие при пропускании хлора через водный раствор иодида калия KI. Сначала хлор (как более сильный окислитель) вытесняет иод из иодида калия, что приводит к появлению фиолетовой окраски иода:



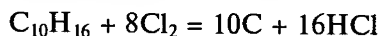
$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

Далее избыток хлора окисляет иод, и раствор при этом обесцвечивается:



$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

Реакции простых веществ с хлором протекают гораздо спокойнее, чем в случае фтора. Зажженные на воздухе углеводороды продолжают гореть и в хлоре, при этом образуются хлороводород и сажа:



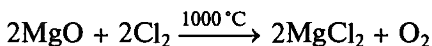
$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl$$

Таблица 8.3

Химические свойства простых веществ

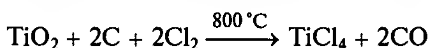
Реагент	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
He, Ne, Ar	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
Kr, Xe	$ЭF_n$ (n = 2, 4, 6)	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
Галогены	XF (X = Cl, Br, I) XF_3 (X = Cl, Br, I) XF_5 (X = Cl, Br, I) XF_7 (X = I)	ClF_n (n = 1, 3, 5) BrCl, ICl, I_2Cl_6	BrF_n (n = 1, 3, 5) BrCl, IBr	IF_n (n = 1, 3, 5, 7) ICl, IBr, I_2Cl_6
O_2	F_2O_2, OF_2 (электрический разряд)	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
S	SF_6, S_2F_{10}	S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4,	S_2Br_2	Не реагирует
N_2	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует
P	PF_3, PF_5	PCl_3, PCl_5	PBr_3, PBr_5	PI_3, P_2I_4, PI_5 (?)
H_2	Со взрывом в темноте	Со взрывом на свету	Реагирует $t > 230\,°C$ катализатор Pt	Равновесие $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ смещено влево
Щелочные металлы	MF	MCl	MBr	MI
Al	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
Fe	FeF_3	$FeCl_3$	$FeBr_3$, $FeBr_2$	FeI_2, Fe_3I_8
Cu	CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuI
Au	AuF_3	$AuCl_3$	$AuBr_3$	Au_I

Хлор реагирует также с оксидами некоторых металлов: магния, алюминия, железа, вольфрама и др. — с образованием хлоридов ($MgCl_2$, $FeCl_3$) или оксохлоридов (WO_2Cl_2):



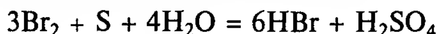
$$2MgO + 2Cl_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} 2MgCl_2 + O_2$$

Данная реакция обратима, но равновесие смещается вправо, так как хлорид магния возгоняется и уходит из сферы реакции. Смещению равновесия вправо также способствует связывание образующегося кислорода (с этой целью в реакционную смесь добавляют уголь). Хлорирование смеси оксида с углем (восстановительное хлорирование) позволяет получать безводные хлориды многих металлов:



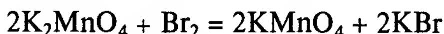
$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} TiCl_4 + 2CO$$

Бром подобно хлору является сильным окислителем, причем жидкий бром реагирует со многими простыми веществами энергичнее газообразного хлора. В водной среде он окисляет серу до серной кислоты:



$$3Br_2 + S + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4$$

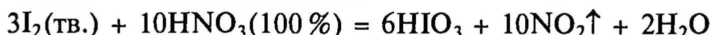
манганат калия — до перманганата:



$$2K_2MnO_4 + Br_2 = 2KMnO_4 + 2KBr$$

Окислительные свойства иода выражены слабее, чем других галогенов. Иод не способен окислить не только кислород (как хлор и бром), но и серу. Низшие иодиды некоторых переходных металлов (FeI_2) могут быть получены прямым синтезом, что абсолютно невозможно в случае хлоридов.

В то же время для иода характерны восстановительные свойства. Под действием хлора, брома, пероксида водорода и азотной кислоты он окисляется в водной среде до иодноватой кислоты HIO_3:



$$3I_2(\text{тв.}) + 10HNO_3(100\,\%) = 6HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 2H_2O$$

8.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ С ВОДОЙ

Водные растворы галогенов известны давно: иодная вода используется как дезинфицирующее средство, а хлорная вода — как отбеливатель.

Низкая растворимость галогенов в воде обусловлена слабым взаимодействием неполярных молекул галогенов и полярных молекул воды, а также особенностями строения воды (см. разд. 1.7). В кристалле льда каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ближайшими к ней молекулами H_2O. Поскольку водородная связь H···O длиннее ковалентной H—O, то структура льда оказывается рыхлой и содержит много свободных полостей. Этим объясняется низкая плотность льда и способность образовывать клатратные соединения, например $8Cl_2 \cdot 46H_2O$*. При плавлении льда каркас частично разрушается, а некоторые молекулы воды заполняют пустоты между связанными друг с другом молекулами H_2O. При этом плотность жидкой воды и

* Устойчиво ниже 9,6 °C.

жесткость каркаса увеличивается, а число полостей, где могли бы разместиться молекулы галогенов, уменьшается. Все это приводит к незначительной растворимости хлора, брома и особенно иода в жидкой воде. Однако некоторые вопросы до сих пор остаются без ответа: почему растворимость брома в воде (4,17 г в 100 г воды или 0,21 моль/л при 0 °С) выше, чем хлора (450 мл (1,46 г) в 100 г воды или 0,06 моль/л при 0 °С) и иода (0,03 г в 100 г воды или 0,001 моль/л при 0 °С).

При нагревании до температуры выше 0 °С растворимость хлора уменьшается, брома — практически не изменяется, а иода — возрастает. Растворимость брома и особенно иода можно существенно увеличить добавлением бромида или иодида (рис. 8.6) за счет образования прочных комплексов X_3^-: $KI + I_2 = KI_3$. Например, в 100 г 10 %-ного раствора иодида калия при комнатной температуре растворяется 160 г иода — в 500 раз больше, чем в чистой воде. В случае хлора такие комплексы менее устойчивы, о чем свидетельствует тот факт, что хлор практически нерастворим в концентрированных растворах хлоридов — его хранят в газометрах над насыщенным раствором поваренной соли.

В малополярных органических растворителях (бензоле C_6H_6, четыреххлористом углероде CCl_4 и т. п.) галогены растворимы значительно лучше, чем в воде. В отличие от воды межмолекулярное взаимодействие в таких растворителях слабое, и появление молекул галогенов не изменяет структуру органической фазы. Высокая растворимость галогенов объясняется близостью энергий межмолекулярного взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Действительно, при встряхивании бромной или иодной воды с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, например диэтиловым эфиром $C_2H_5OC_2H_5$, хлороформом $CHCl_3$, происходит практически полное обесцвечивание водного слоя, а слой органической жидкости приобретает фиолетовую (в случае иода) или оранжевую (в случае брома) окраску.

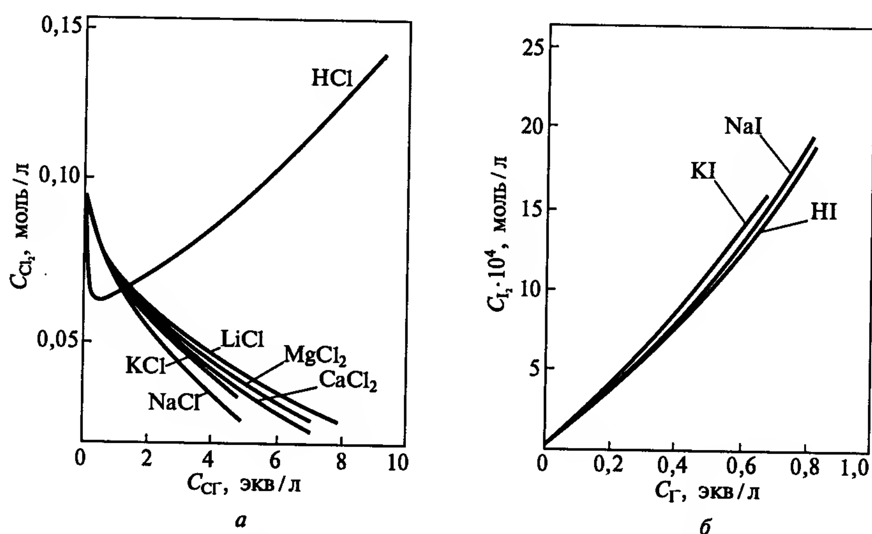
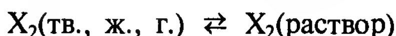


Рис. 8.6. Зависимость растворимости хлора (*а*), иода (*б*) при 20 °С от концентрации хлорид- и иодид-ионов соответственно

Растворение галогенов в воде — сложный процесс, включающий растворение:



$$X_2(\text{тв., ж., г.}) \rightleftarrows X_2(\text{раствор})$$

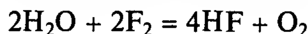
диспропорционирование:



$$X_2(\text{раствор}) + H_2O \rightleftarrows HOX + HX$$

и разложение образующихся оксокислот HOX (табл. 8.4).

Фтор в отличие от других галогенов воду окисляет:



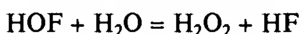
$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

При действии фтора на лед при температуре –40 °С образуется фторноватистая кислота HOF — крайне неустойчивая светло-желтая жидкость ($t_{пл}$ = –117 °С):

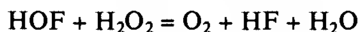


$$F_2(\text{г.}) + H_2O(\text{тв.}) = HFO(\text{г.}) + HF(\text{г.})$$

Она не проявляет кислотных свойств, а в воде разлагается на HF, H_2O_2 и O_2:



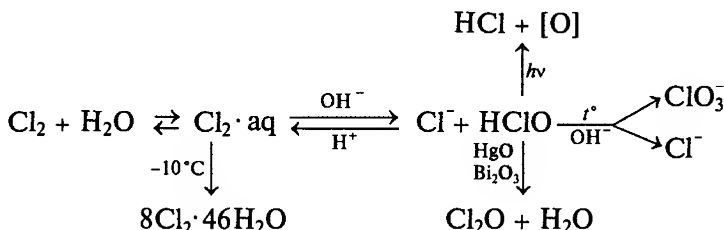
$$HOF + H_2O = H_2O_2 + HF$$



$$HOF + H_2O_2 = O_2 + HF + H_2O$$

Хлор малорастворим в воде, хотя существенно лучше, чем азот или кислород. Хлорная вода со временем обесцвечивается, ее кислотность при этом увеличивается, а характерный запах хлора исчезает.

Процессы, происходящие в водном растворе хлора, можно суммарно представить в виде схемы



Растворимость хлора в воде возрастает при понижении температуры. Если сосуд с водой, насыщенной хлором, погрузить в охлаждающую смесь, образуются желтоватые кристаллы клатрата — соединения включения хлора в крис-

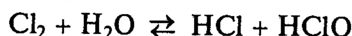
Таблица 8.4

Константы равновесия реакций (25 °С)

№ реакции	Реакция	Cl_2	Br_2	I_2
1	$X_2(\text{тв., ж., г.}) \rightleftarrows X_2(\text{раствор})$	0,06	0,21	0,0013
2	$X_2(\text{раствор}) + H_2O \rightleftarrows HOX + H^+ + X^-$	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-13}$
3	$3XO^- \rightleftarrows 2X^- + XO_3^-$	10^{27}	10^{15}	10^{20}
4	$4XO_3^- \rightleftarrows 3XO_4^- + X^-$	10^{29}	10^{-33}	10^{-53}

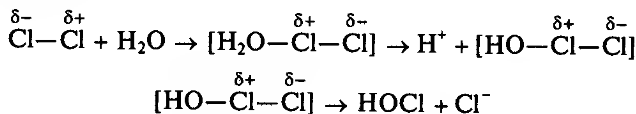
таллическую структуру льда. Структура клатрата аналогична другим газовым гидратам (см. гл. 1).

В хлорной воде часть молекул Cl_2 диспропорционирует:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

Механизм реакции диспропорционирования включает поляризацию молекулы хлора молекулой H_2O, образование промежуточного соединения и последующую его диссоциацию с образованием Cl^-:



$$\overset{\delta-}{Cl}-\overset{\delta+}{Cl} + H_2O \rightarrow [H_2O-\overset{\delta+}{Cl}-\overset{\delta-}{Cl}] \rightarrow H^+ + [HO-\overset{\delta+}{Cl}-\overset{\delta-}{Cl}]$$

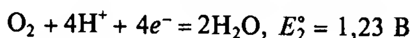
$$[HO-\overset{\delta+}{Cl}-\overset{\delta-}{Cl}] \rightarrow HOCl + Cl^-$$

При хранении на свету хлорноватистая кислота HClO распадается на HCl и кислород, поэтому кислотность раствора постепенно увеличивается, а равновесие смещается вправо.

Комбинируя потенциалы E° реакций

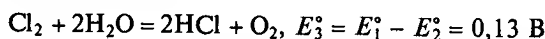


$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-,\ E_1^\circ = 1{,}36\ \text{В}$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O,\ E_2^\circ = 1{,}23\ \text{В}$$

можно оценить потенциал процесса



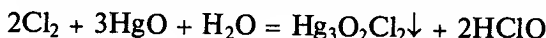
$$Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + O_2,\ E_3^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0{,}13\ \text{В}$$

В присутствии щелочных реагентов, например Na_2CO_3, реакция диспропорционирования протекает необратимо:

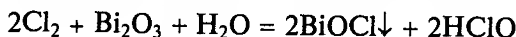


$$Cl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaCl + HClO$$

Смещению равновесия вправо также способствует добавление солей серебра, оксидов ртути(II) HgO или висмута(III) Bi_2O_3 для перевода в осадок хлорид-ионов:



$$2Cl_2 + 3HgO + H_2O = Hg_3O_2Cl_2\downarrow + 2HClO$$



$$2Cl_2 + Bi_2O_3 + H_2O = 2BiOCl\downarrow + 2HClO$$

Приведенные реакции используют для получения растворов HClO.

Хлорноватистая кислота HClO и гипохлориты даже при слабом нагревании диспропорционируют. Диспропорционирование термодинамически наиболее вероятно до хлорид- и хлорат-ионов (реакция № 3, см. табл. 8.4). Несмотря на близость значений констант равновесия реакций № 3 и № 4 (см. табл. 8.4) для хлора, скорость первой из них существенно больше, чем второй. Высокая энергия активации реакции № 4 обусловлена повышением прочности связи и увеличением экранирования хлора в ряду ClO^-—ClO_2^-—ClO_3^-.

Значительная скорость реакции диспропорционирования вынуждает проводить синтез гипохлоритов при пониженной температуре:



$$2NaOH + Cl_2 \xrightarrow{0\,^\circ C} NaClO + NaCl + H_2O$$

При взаимодействии же хлора с неохлаждаемым раствором щелочи происходит разогревание раствора и образуются хлораты:



$$6KOH + 3Cl_2 \xrightarrow{60\,^\circ C} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов обусловливает следующий состав продуктов взаимодействия в системе $Cl_2 + H_2O$: растворенный в воде хлор (он преобладает), HCl, HClO, $HClO_3$.

Для брома и иода константы равновесия реакции диспропорционирования существенно меньше, чем в случае хлора (см. табл. 8.4), поэтому бром и иод присутствуют в водном растворе в виде Br_2 и I_2. Действительно, бромная и иодная вода при хранении не разлагаются и имеют нейтральную реакцию.

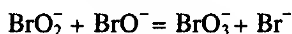
Степень гидролиза брома при 20 °С в насыщенном растворе составляет 0,85 %, в 0,01 М — 4,2 %, а в 0,001 М — 17 %, для насыщенного раствора иода степень гидролиза составляет около 0,7 %.

В щелочных растворах бром и иод диспропорционируют подобно хлору. Однако увеличение размера атома галогена и аниона XO^- приводит к повышению скорости диспропорционирования. Поэтому несмотря на большое значение константы равновесия (см. табл. 8.4), скорость этой реакции при переходе от хлора к брому и иоду существенно увеличивается.

Установлено, что механизм диспропорционирования является двухстадийным, процесс протекает через стадию образования бромит-ионов:



$$HBrO + BrO^- = BrO_2^- + H^+ + Br^-$$



$$BrO_2^- + BrO^- = BrO_3^- + Br^-$$

В результате ион BrO^- в растворах можно обнаружить в значительных концентрациях лишь при температурах ниже 0 °С:



$$2NaOH + Br_2 \xrightarrow{<0\,^\circ C} NaBrO + NaBr + H_2O$$

Скорость диспропорционирования иона IO^- велика при любой температуре, поэтому в растворах он не существует:



$$6NaOH + 3I_2 \xrightarrow{0\,^\circ C} NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$$

Состав продуктов взаимодействия галогенов с водой зависит, таким образом, от кислотности среды, возможности выведения из сферы реакции конечных или исходных веществ, температурной зависимости констант равновесия и скоростей реакций диспропорционирования гипогалогенит-ионов XO^-.

8.6. ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

8.6.1. Строение

На рис. 8.7 приведена схема молекулярных орбиталей молекул HF и HCl.

Разность энергий 1*s*-орбитали атома водорода (–13,6 эВ) и 2*s*-орбитали атома фтора (–46,4 эВ) велика (–13,6 эВ + 46,4 эВ = 32,8 эВ) (см. рис. 8.2), поэтому связывающая молекулярная орбиталь 1σ формируется в основном (на 90 %) 2*s*-орбиталями фтора. Энергия орбитали 1σ оказывается самой низкой, и она играет важнейшую роль в связывании атомов водорода и фтора. Орбитали 1*s* атома водорода и орбитали $2p_z$ атома фтора образуют молекулярные несвязывающие $2\sigma^{несв}$- и разрыхляющие 3σ*-орбитали. Основной вклад (~90 %) в обра-

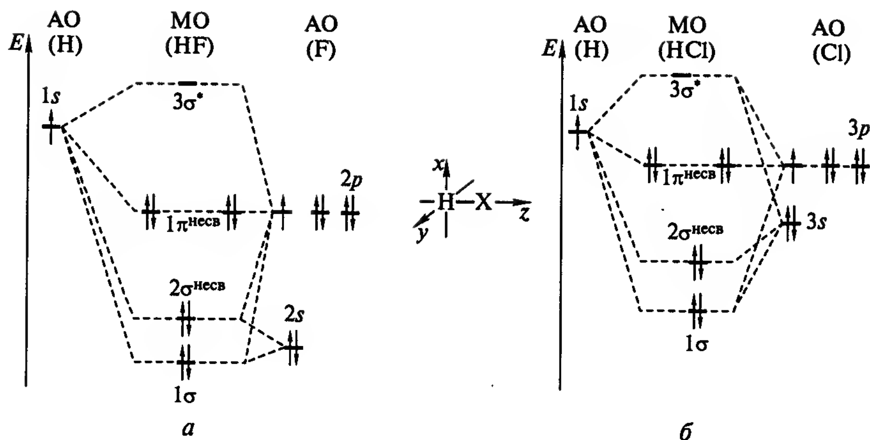


Рис. 8.7. Схема молекулярных орбиталей молекул HF (*а*) и HCl (*б*) (ось *z* проходит через центр атомов водорода и галогена)

зование 1σ- и 2σ-орбиталей вносят орбитали фтора. Это означает, что они в большей степени принадлежат фтору, чем водороду, а электроны, расположенные на этих орбиталях, практически локализованы на атоме фтора. Таким образом, электронная плотность в молекуле HF смещена к атому фтора, а связь $H^{\delta+}—F^{\delta-}$ оказывается полярной: атом фтора несет некоторый отрицательный, а атом водорода — положительный заряд.

Распределение электронной плотности может быть рассчитано или определено экспериментально и представлено в виде сечения молекулы HF некоторой плоскостью (рис. 8.8). Точки с одинаковой электронной плотностью соединены линиями. Распределение электронной плотности не симметрично. Бóльшая электронная плотность сосредоточена вблизи ядра фтора. Тем не менее часть электронной плотности распределена между атомами фтора и водорода, и это соответствует ковалентной связи.

Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атома фтора по условиям симметрии способны участвовать в образовании π-связей, но у атома водорода нет доступных по энергии *p*-орбиталей. Поэтому 1π-орбитали (см. рис. 8.7, *а*) остаются несвязывающими. Два из восьми электронов (один от атома водорода, семь от атома фтора) размещаются на 1σ-орбитали и обусловливают связь между атомами водорода и фтора. Оставшиеся шесть электронов занимают $2\sigma^{несв}$- и $1\pi^{несв}$-орбитали. Они ослабляют связь водорода с фтором, так как принимают участие в межэлектронном отталкивании. Таким образом, электронная конфигурация молекулы HF имеет вид $[1\sigma]^2[2\sigma^{несв}]^2[1\pi^{несв}]^4$.

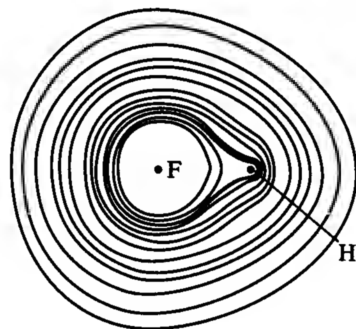


Рис. 8.8. Распределение электронной плотности в молекуле HF

Диаграмма молекулярных орбиталей при переходе от HF к HCl несколько изменяется (см. рис. 8.7, *б*), что связано с изменением энергии и размеров атомных орбиталей галогена. Энергии 3*s*- и 3*p*-орбиталей атома хлора увеличиваются и приближаются (особенно энергия 3*p*-орбиталей) к энергии 1*s*-орбитали атома водо-

Таблица 8.5

Свойства галогеноводородов

Свойство	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи H—X, нм	0,092	0,128	0,141	0,161
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	297
Энтальпия образования, кДж/моль	–271	–92	–36	27
Дипольный момент, D	1,86	1,11	0,79	0,38
$pK_a = -\lg K_a$	3,2	–9,0	–11,2	–12,4
$t_{пл}$, °C	–83	–114	–87	–51
$t_{кип}$, °C	20	–85	–67	–35

рода. Уменьшается и разность энергий 3*s*- и 3*p*-орбиталей. Все это приводит к тому, что в образовании молекулярных орбиталей HCl участвуют как 1*s*-орбитали водорода, так и обе 3*s*- и 3*p*-орбитали атома хлора. Взаимодействие (перекрывание) атомных 1*s*-, 3*s*- и 3*p*-орбиталей приводит к образованию молекулярных орбиталей 1σ, $2\sigma^{несв}$ и $3\sigma^*$, причем $2\sigma^{несв}$-орбиталь по энергии оказывается близкой к энергии 3*s*-орбитали хлора и носит в основном несвязывающий характер. Как и в молекуле HF, 1π-орбиталь остается несвязывающей. Участие 1*s*-орбитали атома водорода в образовании 1σ-орбитали уменьшает смещение электронной плотности к атому хлора и тем самым понижает полярность молекулы HCl по сравнению с HF.

В целом по мере увеличения энергий *ns*- и *np*-орбиталей, уменьшения их разности, а также увеличения размера атома галогена в ряду H—HCl—HBr—HI локализация электронов на орбиталях атома галогена и полярность молекул HX уменьшаются. Это согласуется с простым правилом: чем меньше разность электроотрицательностей атомов H и X, тем ниже полярность молекулы HX.

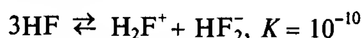
Полярность молекулы количественно характеризуется дипольным моментом. Дипольные моменты убывают в ряду HF—HCl—HBr—HI. С точки зрения метода молекулярных орбиталей полярность определяется разностью энергий взаимодействующих 1*s*-орбитали водорода и *ns*-, *np*-орбиталей атома галогена. Как отмечалось, в ряду F—Cl—Br—I эта разность, а также степень локализации электронов на атомах галогена и полярность молекул HX уменьшаются.

По мере увеличения размера атомов галогенов длина связи H—X увеличивается, энергия связи H—X уменьшается. Уменьшение энергии связи H—X приводит к повышению энтальпий образования в ряду HF—HCl—HBr—HI. Например, HI в стандартных условиях образуется из простых веществ уже с поглощением теплоты, т. е. является эндотермическим соединением (табл. 8.5).

8.6.2. Физические свойства

В стандартных условиях галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом (см. табл. 8.5). С ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения. Однако для HF значения температур плавления и кипения, полученные экстраполяцией в ряду однотипных соединений HF—HCl—HBr—HI,

Фтороводород как неводный растворитель. Жидкий HF состоит из полимерных цепей $(HF)_n$ различной длины, а также некоторого количества димеров H_2F_2 и, возможно, циклических тетрамеров H_4F_4 и гексамеров H_6F_6. В отличие от воды фрагменты $(HF)_n$ не образуют трехмерного каркаса, поэтому он обладает меньшей вязкостью по сравнению с водой. Жидкий фтороводород проводит электрический ток, что объясняется равновесием



$$3HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-,\ K = 10^{-10}$$

Сила HF значительно возрастает в присутствии льюисовых кислот, способных связывать фторид-ионы в прочные комплексы:

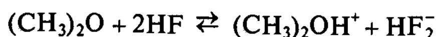


$$SbF_5 + 2HF \rightleftarrows H_2F^+ + SbF_6^-$$

В среде жидкого фтороводорода ионизируются многие органические соединения с функциональными группами:

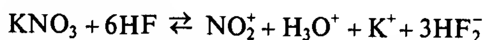


$$C_2H_5OH + 2HF \rightleftarrows C_2H_5OH_2 + HF_2^-$$



$$(CH_3)_2O + 2HF \rightleftarrows (CH_3)_2OH^+ + HF_2^-$$

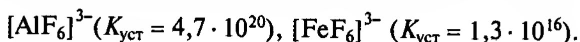
а также некоторые неорганические соли:



$$KNO_3 + 6HF \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + K^+ + 3HF_2^-$$

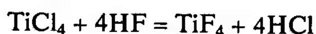
Эти растворы обладают высокой электропроводностью.

Молекула HF является лигандом слабого поля, по силе уступающим молекуле воды и фторид-иону. Поэтому комплексы с HF, построенные подобно аква-ионам, например $[Ni(HF)_6]^{2+}$, существуют лишь в жидком HF. Фторидные комплексы многих металлов, напротив, часто устойчивы и в воде:



$$[AlF_6]^{3-} (K_{уст} = 4{,}7 \cdot 10^{20}),\ [FeF_6]^{3-}\ (K_{уст} = 1{,}3 \cdot 10^{16}).$$

В среде жидкого фтороводорода многие хлориды превращаются во фториды, что используется в неорганическом синтезе:



$$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl$$

оказываются существенно ниже найденных экспериментально (см. табл. 8.5). Аномально высокие температуры плавления и кипения фтороводорода объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами HF. Твердый фтороводород состоит из зигзагообразных полимерных цепей (рис. 8.9). В жидком и газообразном HF вплоть до 57 °С присутствуют олигомеры от $(HF)_2$ до $(HF)_6$. Для HCl, HBr, HI образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена.

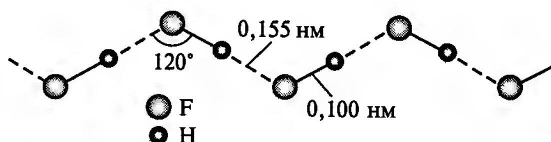


Рис. 8.9. Зигзагообразные цепи в твердом HF (пунктиром показаны водородные связи)

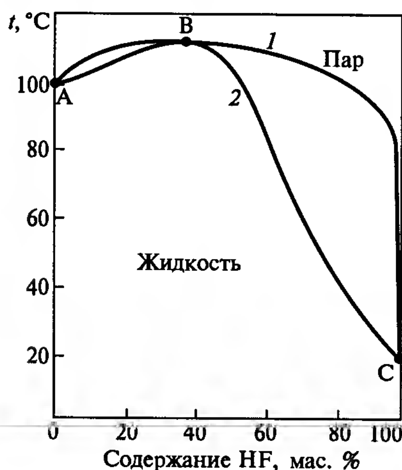
Азеотропы $HX—H_2O$. Важной особенностью растворов HX в воде является образование азеотропных смесей, которые при постоянном давлении кипят без изменения состава и температуры (табл. 8.6, рис. 8.10).

При давлении 1 атм значения температуры кипения H_2O (точка A), азеотропов $HF—H_2O$, $HCl—H_2O$ (точки B), HF (точка C), HCl (точка D) (последняя на рисунке не показана) составляют 100, 112, 109, 20, –85 °C соответственно. Линии *1* представляют зависимость состава пара от температуры, а линии *2* — состава жидкости от температуры. В азеотропных точках B составы пара и жидкости совпадают (см. табл. 8.6). Отметим, что растворимость HF в воде существенно выше, чем HCl. Если перегонять разбавленные, например 10 %-е растворы HF и HCl, то содержание HX в паре (линия *1*) окажется больше, чем в жидкости (линия *2*). Таким образом, вначале отгоняется пар, обогащенный H_2O. Концентрация HX в жидкости и температура кипения смеси при этом повышаются до тех пор, пока не будет достигнут состав азеотропа (точка B), далее смесь будет кипеть без изменения состава фаз при постоянной температуре (см. табл. 8.6). Наоборот, если перегонять растворы более концентрированные, чем азеотропная смесь, то содержание HX в паре увеличивается, а в жидкости уменьшается до тех пор, пока составы жидкости и пара не совпадут. Таким образом, наличие азеотропных смесей делает невозможным полное разделение смеси на компоненты HX и H_2O методом перегонки. Однако если в систему $HX—H_2O$ ввести водоотнимающее средство (H_2SO_4(конц.), P_2O_5 и т. п.), то азеотроп разрушается, что приводит к полному разделению смеси.

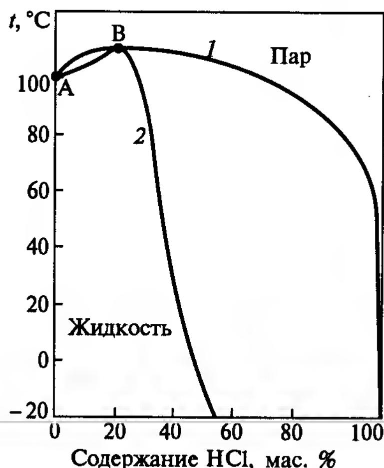
Таблица 8.6

Состав и свойства азеотропных смесей $HX—H_2O$

Свойство	HF	HCl	HBr	HI
$t_{кип}$, °C (1 атм)	112	109	124	127
Концентрация HX, мас.%	38,0	20,2	47,6	56,7
Плотность, г/см^3 (25 °C)	1,14	1,10	1,48	1,71



а



б

Рис. 8.10. Фазовое равновесие жидкость — пар в системе $HF—H_2O$ (*а*) и $HCl—H_2O$ (*б*) при P = 1 атм

8.6.3. Химические свойства

Благодаря высокой полярности газообразные HX хорошо растворимы в воде*, например в 1 объеме воды при 0 °С растворяется 507 объемов HCl или 612 объемов HBr. При охлаждении ниже –20°С из водных растворов выделены кристаллогидраты $HF \cdot H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$ и т. п., которые представляют собой галогениды оксония $[H_3O]^+F^-$, $[H_5O_2]^+Cl^-$. Таким образом, растворение галогеноводородов в воде является химическим процессом.

В водных растворах HX устанавливается протолитическое равновесие



$$HX + HOH \rightleftarrows X^- + H_3O^+ \ (X = F, Cl, Br, I)$$

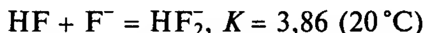
т. е. эти растворы являются кислотами.

В ряду HF—HCl—HBr—HI степень протолиза, т. е. сила кислот, увеличивается (см. pK_a в табл. 8.5) по мере роста размера аниона X^- и уменьшения энергии гетеролитического распада



$$HX(\text{раствор}) \rightleftarrows H^+(\text{раствор}) + X^-(\text{раствор})$$

Водные растворы HCl, HBr и HI ведут себя как сильные кислоты. В разбавленных водных растворах HF является слабой кислотой (pK_a 3,2), что связано с высокой энергией связи H—F по сравнению с энергией связи H—O в молекуле воды. Однако при повышении концентрации HF выше 1 М сила кислоты увеличивается. За счет образования водородной связи образуются гидрофторид-ионы HF_2^-:



$$HF + F^- = HF_2^-, \ K = 3{,}86 \ (20\,°C)$$

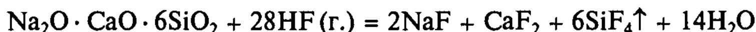
поэтому протолитическое равновесие смещается вправо.

Кислые фториды щелочных металлов могут быть выделены в свободном виде. Они содержат линейный анион $[F—H—F]^-$ и устойчивы к действию воды. Гидрофторид калия KHF_2 плавится без разложения при 239 °С, а при температуре выше 400 °С разлагается:

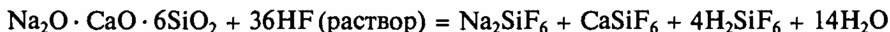


$$KHF_2 \overset{t°}{=} KF + HF\uparrow$$

Особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является способность разъедать стекло:



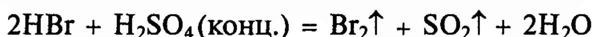
$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 28HF(\text{г.}) = 2NaF + CaF_2 + 6SiF_4\uparrow + 14H_2O$$



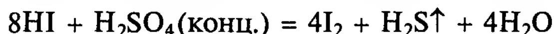
$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 36HF(\text{раствор}) = Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 4H_2SiF_6 + 14H_2O$$

поэтому при работе с ними пользуются посудой, сделанной из тефлона.

С увеличением размера и уменьшением энергии ионизации атома галогена восстановительная способность в ряду HF—HCl—HBr—HI увеличивается (табл. 8.7). Например, плавиковая HF и соляная HCl кислоты с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют, а HBr и HI ею окисляются:



$$2HBr + H_2SO_4(\text{конц.}) = Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$8HI + H_2SO_4(\text{конц.}) = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

---

* Галогеноводороды также хорошо растворимы в спиртах. Например, в 1 л этанола при 17 °С может быть растворено 327 л HCl.

Таблица 8.7

Стандартные потенциалы ($E°$, В) реакции $^1/_2X_2 + e^- = X^-$

F	Cl	Br	I
+2,82	+1,36	+1,06	+0,53

8.6.4. Получение

Известны четыре основных метода синтеза галогеноводородов.

Прямой синтез из элементов. Фтор и хлор реагируют с водородом со взрывом, что является следствием цепного механизма реакции. Однако если водород поджечь на воздухе, а затем внести в сосуд с хлором, он сгорает без взрыва. Сжигание хлора с водородом является важным промышленным способом получения HCl. Образующийся хлороводород растворяют в воде. Некоторое его количество идет на получение хлористого метила и этила, хлорсульфоновой кислоты. Соляная кислота используется для обработки металлических поверхностей, очистки нефти, гидролиза углеводов, в производстве диоксида хлора.

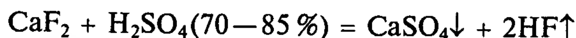
Бром и иод реагируют с водородом более спокойно, однако выход невелик, поскольку равновесие



$$H_2 + X_2 \rightleftarrows 2HX \ (X = Br, I)$$

смещено влево.

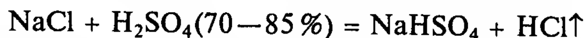
Вытеснение HX из их солей. Газообразные HX выделяются при действии концентрированных растворов нелетучих кислот на твердые ионные галогениды металлов:



$$CaF_2 + H_2SO_4(70-85\,\%) = CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$$

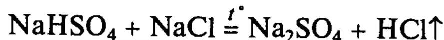
Этот метод лежит в основе промышленного производства фтороводорода и плавиковой кислоты. Мировое производство HF превышает 1 млн т в год. HF используется для получения неорганических фторидов, фторорганических соединений, при травлении стекла, служит катализатором алкилирования.

Взаимодействие поваренной соли с концентрированной серной кислотой при слабом нагревании приводит к образованию кислой соли:



$$NaCl + H_2SO_4(70-85\,\%) = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Дальнейшее нагревание ($t > 530\,°C$) приводит к выделению дополнительного количества газа:



$$NaHSO_4 + NaCl \overset{t°}{=} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

При получении HBr и HI, обладающих сильными восстановительными свойствами, используют нелетучие кислоты-неокислители*, например H_3PO_4:



$$KX + H_3PO_4(\text{конц.}) \overset{t°}{=} KH_2PO_4 + HX\uparrow \ (X = Cl, Br, I)$$

---

* Водный раствор HBr может быть получен с высоким выходом действием на твердый KBr 30%-й H_2SO_4 с последующим охлаждением смеси, отделением кристаллов $KHSO_4$ и отгонкой азеотропа.

Гидролиз галогенидов неметаллов. Большинство галогенидов неметаллов относятся к соединениям с ковалентной связью и гидролизуются с выделением соответствующего галогеноводорода, например:



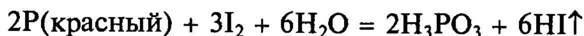
$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl\uparrow$$

Для получения галогеноводородов часто используют реакции гидролиза галогенидов фосфора PX_3 (X = Cl, Br, I):



$$PX_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HX\uparrow$$

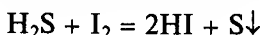
или обработку смеси галогена X (X = Br, I) и красного фосфора водой:



$$2P(красный) + 3I_2 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HI\uparrow$$

Галогенирование углеводородов. При хлорировании и бромировании алканов и циклоалканов в качестве побочного продукта образуются галогеноводороды. В некоторых странах, например США, таким методом получают основное количество хлороводорода. Взаимодействие брома с декалином (декагидронафталином) $C_{10}H_{18}$ является удобным лабораторным методом синтеза HBr.

Концентрированные растворы бромоводородной кислоты получают взаимодействием брома с серой в водном растворе. Образующийся HBr отгоняют в виде азеотропа. Концентрированный раствор иодоводородной кислоты может быть получен пропусканием сероводорода через суспензию иода в воде:



$$H_2S + I_2 = 2HI + S\downarrow$$

8.7. ГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

Галогениды типичных неметаллов ($SiCl_4$, SF_6) представляют собой ковалентные соединения, состоящие, как правило, из молекул. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов являются ионными веществами. Они растворимы в воде, имеют высокие температуры плавления и кипения. Большинство галогенидов элементов первой группы при атмосферном давлении кристаллизуются в структурном типе NaCl, и лишь для хлорида, бромида и иодида цезия реализуется более плотная структура (структурный тип CsCl). Значения температур плавления галогенидов элементов первой группы монотонно понижаются с ростом межатомных расстояний в кристалле, которые также определяют и энергию кристаллической решетки (рис. 8.11). Многие безводные галогениды алюминия и переходных металлов имеют полимерное строение, связь металл—галоген является преимущественно ковалентной.

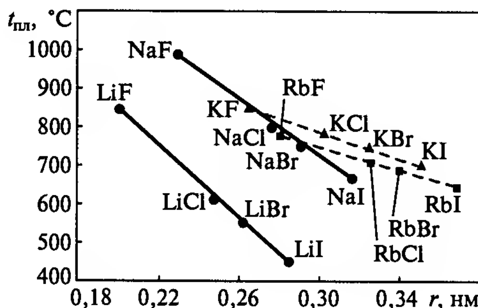
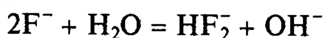


Рис. 8.11. Зависимость температуры плавления галогенидов щелочных металлов от межатомного расстояния *r* в кристалле

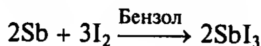
Ионные галогениды, за исключением фторидов, при нормальных условиях не гидролизуются. Фториды гидролизуются по схеме



$$2F^- + H_2O = HF_2^- + OH^-$$

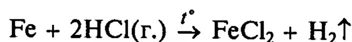
Методы получения безводных галогенидов. Безводные галогениды можно получить несколькими способами.

1. Прямое взаимодействие металлов с галогенами:



$$2Sb + 3I_2 \xrightarrow{\text{Бензол}} 2SbI_3$$

или галогеноводородами:



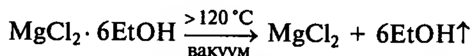
$$Fe + 2HCl(\text{г.}) \xrightarrow{t^\circ} FeCl_2 + H_2\uparrow$$

2. Низкотемпературное галогенирование металлов в среде донорных растворителей (спиртов R—OH, эфиров R—O—R и т. п.), которое приводит на первой стадии к образованию сольвата:



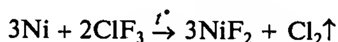
$$Mg + 2HCl \xrightarrow{EtOH} MgCl_2 \cdot 6EtOH + H_2\uparrow$$

При нагревании в вакууме происходит десольватация:



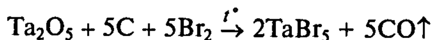
$$MgCl_2 \cdot 6EtOH \xrightarrow[\text{вакуум}]{>120\,^\circ C} MgCl_2 + 6EtOH\uparrow$$

При синтезе фторидов в качестве фторирующих агентов обычно используют фтороводород или межгалогенное соединение, например ClF_3:



$$3Ni + 2ClF_3 \xrightarrow{t^\circ} 3NiF_2 + Cl_2\uparrow$$

3. Галогенирование оксидов с помощью Cl_2 (Br_2) в присутствии угля:



$$Ta_2O_5 + 5C + 5Br_2 \xrightarrow{t^\circ} 2TaBr_5 + 5CO\uparrow$$

В качестве галогенирующих веществ используют также NH_4Cl, CCl_4, $COCl_2$, ClF_3:



$$La_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} 2LaCl_3 + 3H_2O\uparrow + 6NH_3\uparrow$$

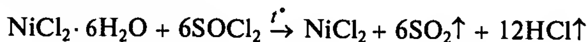


$$2Al_2O_3 + 3CCl_4 \xrightarrow{t^\circ} 4AlCl_3 + 3CO_2\uparrow$$



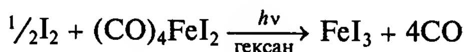
$$Co_3O_4 + 3ClF_3 = 3CoF_3 + {}^3\!/_2Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

4. Дегидратация кристаллогидратов. В качестве реагента, отнимающего воду, используют хлористый тионил:



$$NiCl_2 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \xrightarrow{t^\circ} NiCl_2 + 6SO_2\uparrow + 12HCl\uparrow$$

При переходе от фторидов к иодидам степень ковалентности связи возрастает, а энтальпия образования и устойчивость галогенидов уменьшается. Например, трудно получить CuI_2, с помощью твердофазного синтеза получена лишь нестехиометрическая фаза $CuI_{1,9}$. Существование PI_5 ставится под сомнение. Иодид железа FeI_3 получают косвенным путем по реакции*:



$$^1\!/_2I_2 + (CO)_4FeI_2 \xrightarrow[\text{гексан}]{h\nu} FeI_3 + 4CO$$

---

* *Yoon K. B., Kochi J. K.* // Inorg.Chem. 1990. V. 29. P. 869.

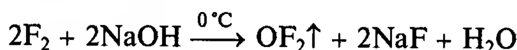
Аналогичные хлориды и фториды, напротив, устойчивы.

Рассматривая галогениды переходных и некоторых других металлов, не склонных к образованию чисто ионных соединений, следует различать безводные галогениды и их гидраты. Так, хлорид железа(III) кристаллизуется из водного раствора в виде красно-коричневого гексагидрата $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, который имеет ионную кристаллическую решетку: $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+Cl^- \cdot 2H_2O$. При нагревании из него невозможно получить безводный хлорид железа $FeCl_3$, поскольку при этом протекают сложные реакции гидролиза и образования многоядерных оксо- и гидроксосоединений, аналогично описанному выше для алюминия (гл. 4). Безводные галогениды, напротив, за редким исключением (хлорид хрома(III)) при попадании в воду гидратируются и кристаллизуются из растворов в форме кристаллогидратов.

8.8. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С КИСЛОРОДОМ

Бинарные кислородные соединения фтора называют фторидами кислорода вследствие того, что по электроотрицательности фтор превосходит кислород. Остальные галогены в кислородных соединениях формально проявляют положительные степени окисления. Связь галоген—кислород является непрочной, что вызвано сильным взаимным отталкиванием атомов с высокой электроотрицательностью и слабым $p\pi - d\pi$-связыванием. Поэтому оксиды галогенов неустойчивы и взрываются при незначительных механических, тепловых и электромагнитных воздействиях. Некоторые соединения галогенов с кислородом представлены в табл. 8.8.

Дифторид кислорода OF_2 может быть получен при пропускании фтора через 2 %-й водный раствор NaOH:



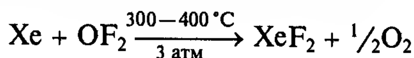
$$2F_2 + 2NaOH \xrightarrow{0\,^\circ C} OF_2\uparrow + 2NaF + H_2O$$

При увеличении концентрации NaOH выход OF_2 уменьшается из-за протекания побочной реакции



$$OF_2 + 2NaOH = O_2\uparrow + 2NaF + H_2O$$

Дифторид кислорода — сильный окислительно-фторирующий агент, используемый для синтеза фторидов благородных газов



$$Xe + OF_2 \xrightarrow[3\ \text{атм}]{300-400\,^\circ C} XeF_2 + {}^1\!/_2O_2$$

При пропускании электрического разряда через охлажденную смесь фтора и кислорода может быть получен другой фторид — O_2F_2. Он содержит связь O—O подобно пероксидам.

Оксид хлора(I) Cl_2O (закись хлора) — желто-коричневый газ с запахом, похожим на запах хлора, но более резким. Его получают, пропуская ток хлора через трубку со свежеосажденным и затем высушенным оксидом ртути(II):



$$3HgO + 2Cl_2 = Hg_3O_2Cl_2\downarrow + Cl_2O\uparrow$$

Образующийся Cl_2O конденсируют при температуре −60 °С. Соединение крайне неустойчивое, при повышенной температуре разлагается со взрывом.

Таблица 8.8

Некоторые соединения галогенов с кислородом

Соединение	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Строение	d(X—O), нм	ΔG°_f, кДж/моль	Состояние
OF_2	–224	–145	O; F 103,2° F	0,141	–98,6	Бесцветный газ
Cl_2O	–116	2	O; Cl 110,9° Cl	0,169	97,9	Светло-коричневый газ
ClO_2	–60	10	.O 117,6° Cl=O ↔ O=Cl—O. ↔ O=Ċl=O	0,147	120,6	Желтый газ
Cl_2O_6	4	—	(O=)(O=)Cl—O—Cl:(=O)(=O), 119°	Нет данных*	—	Темно-красная жидкость
Cl_2O_7	–90	82	(O=)(O=)Cl—O—Cl(=O)(=O)(=O), 119°	0,141 0,171	—	Бесцветная жидкость
Br_2O_4	—	—	Br—O—Br(=O)(=O)(=O)	0,186 0,161	—	Бледно-желтые кристаллы
I_2O_5	400	—	(O=)(O=):I—O—I:(=O)(=O), 139,2°	0,178 0,193	—	Бесцветные кристаллы

* Строение молекулы Cl_2O_6, существующей в паре, не изучено. В кристаллах $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$ длина связи Cl—O в катионе 0,141 нм, в анионе 0,144 нм.

Cl_2O хорошо растворим в воде (при температуре 0 °C в одном объеме H_2O растворяется 200 объемов Cl_2O), его водный раствор проявляет свойства слабой кислоты:


$$H_2O + Cl_2O \rightleftarrows 2HClO$$

Данная реакция является обратимой, поэтому растворы хлорноватистой кислоты имеют отчетливый запах ее ангидрида.

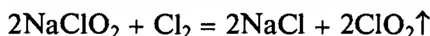
Закись хлора является сильным окислителем. При контакте с восстановителями, например с аммиаком, она взрывается:


$$3Cl_2O + 10NH_3 = 2N_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O$$

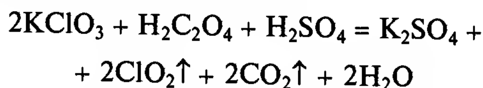
Диоксид хлора ClO_2 — единственный из оксидов галогенов, который производят в промышленных масштабах. Он используется как отбеливающее вещество, а также для обеззараживания воды. Его получают, пропуская SO_2 через подкисленный раствор хлората натрия:


$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2\uparrow$$

а в небольших количествах действием хлора на хлорит натрия:


$$2NaClO_2 + Cl_2 = 2NaCl + 2ClO_2\uparrow$$

Образующийся газ непосредственно в реакторе разбавляют азотом, чтобы избежать взрыва. В лабораторных условиях ClO_2 синтезируют из хлората $KClO_3$ и влажной щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + $$
$$+ 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

Диоксид хлора выделяется в смеси с CO_2, что снижает вероятность спонтанного разложения. Если же использовать только концентрированную H_2SO_4 и $KClO_3$, то реакция становится взрывоопасной:

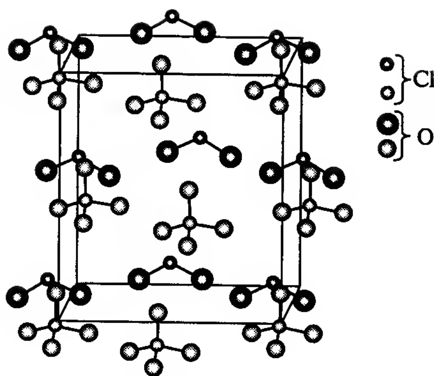


Рис. 8.12. Строение кристаллов Cl_2O_6



$$3KClO_3 + 3H_2SO_4(\text{конц.}) = 3KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow + HClO_4 + H_2O$$

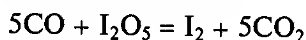
Работать с ClO_2 следует крайне осторожно: он взрывается от механического воздействия, введения в систему любого восстановителя (восстановителем может служить даже резиновая пробка), при нагревании до 100 °С.

Молекула ClO_2 имеет угловое строение. В щелочной среде ClO_2 диспропорционирует:



$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Оксид иода(V) I_2O_5 — единственный термодинамически устойчивый оксид галогенов*. Твердый оксид I_2O_5 состоит из молекул O_2IOIO_2, связанных между собой слабым межмолекулярным взаимодействием. Его получают дегидратацией иодноватой кислоты HIO_3, ангидридом которой он является. Реакцию проводят при 230 °С в потоке сухого воздуха. I_2O_5 используется как окислитель в количественном анализе для определения CO:

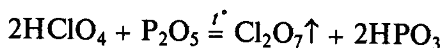


$$5CO + I_2O_5 = I_2 + 5CO_2$$

Выделяющийся в эквивалентном количестве иод оттитровывают тиосульфатом.

Оксид хлора Cl_2O_6 образуется при озонолизе ClO_2. В жидкой фазе он находится в равновесии с радикалом ClO_3, а в твердом виде состоит из ионов: $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$ (рис. 8.12)**.

Высший оксид хлора Cl_2O_7 — маслянистая бесцветная жидкость, легко взрывается. Молекула Cl_2O_7 построена из двух тетраэдров ClO_4, имеющих общую вершину. Cl_2O_7 — ангидрид хлорной кислоты $HClO_4$. Его получают дегидратацией концентрированной хлорной кислоты с помощью P_2O_5 с последующей осторожной перегонкой в вакууме:



$$2HClO_4 + P_2O_5 \overset{t^\circ}{=} Cl_2O_7\uparrow + 2HPO_3$$

---

* Известны также оксиды I_2O_4 ($[IO^+][IO_3^-]$) и I_4O_9 ($I(IO_3)_3$). Недавно синтезирован оксид I_4O_{12}, содержащий иод в степенях окисления +5 и +7. См.: *Kraft T.*, *Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. P. 167.

** *Tobias K. M.*, *Jansen M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1986. V. 25. P. 993.

Термодинамическая и кинетическая стабильность. Большинство оксокислот галогенов существуют только в водных растворах. Химические свойства кислот и их солей определяются стабильностью (устойчивостью) анионов в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Существуют два подхода к определению стабильности: термодинамический и кинетический. Соединение называют *термодинамически устойчивым*, если оно самопроизвольно не может превратиться в другие соединения. Это определение основано на законах термодинамики и относится к равновесию соединения с продуктами его распада или превращения. Термодинамический подход определяет возможную степень превращения исходных веществ в конечные, т.е. константу равновесия K. В свою очередь константа равновесия связана с разностью энергий Гиббса конечных и исходных веществ уравнением

$$\Delta G_r^\circ = \left(\sum_i \Delta G_i^\circ\right)_{\text{кон}} - \left(\sum_j \Delta G_j^\circ\right)_{\text{исх}} = -RT\ln K.$$

Чем меньше ΔG_r°, тем больше K, а, следовательно, соединение термодинамически менее стабильно (устойчиво).

Соединение считается *кинетически устойчивым*, если оно не претерпевает изменений во времени. Кинетический подход связан с описанием скорости установления термодинамического равновесия, т.е. с механизмом реакций. Если время существования соединения — время превращения его в конечные соединения — достаточно велико, например больше времени, необходимого для его идентификации с помощью тех или иных методов, можно говорить о кинетической устойчивости данного соединения.

Когда речь идет о равновесии, то можно использовать термин *термодинамическая стабильность*, или просто *стабильность*. Для характеристики кинетической устойчивости используется термин *инертность*, а для кинетической неустойчивости — *лабильность*.

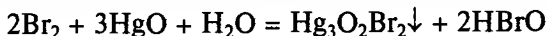
Обработка брома озоном при низких температурах приводит к образованию сразу нескольких неустойчивых соединений: Br_2O, Br_2O_3, Br_2O_4, BrO_3. Они являются кристаллическими веществами желто-оранжевого или красно-коричневого цвета. При комнатной температуре разлагаются.

8.9. ОКСОКИСЛОТЫ ГАЛОГЕНОВ

Формулы и названия оксокислот галогенов и их солей (в скобках) приведены в табл. 8.9.

8.9.1. Оксокислоты HXO

Гипогалогенитные кислоты HXO известны лишь в разбавленных водных растворах*. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути:



$$2Br_2 + 3HgO + H_2O = Hg_3O_2Br_2\downarrow + 2HBrO$$

* Максимальная концентрация в растворе: HClO — 20%, HBrO — 30%, HIO — пренебрежимо малая.

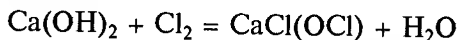
Таблица 8.9

Названия оксокислот галогенов и их солей

Степень окисления	Хлор		Бром		Иод	
	формула	название	формула	название	формула	название
+1	$HClO$	Хлорноватистая (гипохлориты)	$HBrO$	Бромноватистая (гипобромиты)	HIO	Иодноватистая
+3	$HClO_2$	Хлористая (хлориты)	—	—	—	—
+5	$HClO_3$	Хлорноватая (хлораты)	$HBrO_3$	Бромноватая (броматы)	HIO_3	Иодноватая (иодаты)
+7	$HClO_4$	Хлорная (перхлораты)	$HBrO_4$	Бромная (пербраматы)	HIO_4 H_5IO_6	Метаиодная Ортоиодная (периодаты)

Гипогалогенитные кислоты являются слабыми. При переходе от хлора к иоду по мере увеличения радиуса и уменьшения электроотрицательности атом галогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода и, тем самым, слабее поляризует связь H—O. В результате кислотные свойства в ряду $HClO$—$HBrO$—HIO ослабляются (см. pK_a в табл. 8.10), а основные увеличиваются. Иодноватистая кислота является уже амфотерным соединением (pK_b = 10,1).

Гипохлориты и гипобромиты могут быть получены при взаимодействии галогена с охлажденным раствором щелочи. В промышленности таким образом получают белильную известь:



$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl(OCl) + H_2O$$

Гипогалогенит-ионы XO^- неустойчивы и легко диспропорционируют на галогенид- X^- и галогенат-ионы XO_3^- ионы (см. табл. 8.10).

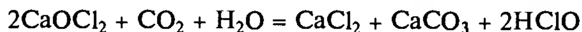
Как следует из значений констант равновесия (см. табл. 8.10), ионы OBr^- и OI^- оказываются термодинамически более стабильными, чем OCl^-. Скорость же реакции диспропорционирования в ряду OCl^-—BrO^-—IO^- увеличивается. Это обусловлено увеличением радиуса галогена и его доступности для нуклеофильной атаки. Таким образом, термодинамическая и кинетическая стабильность в ряду $HClO$—$HBrO$—HIO изменяются в противоположных направлениях. Действительно, константа равновесия диспропорционирования гипохлорит-иона

Таблица 8.10

Свойства кислот HXO и ионов XO^-

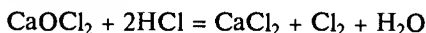
Свойство	HOCl	HOBr	HOI
$E°$, В (pH 0): $HOX + H^+ + e^- = {}^1/_2X_2 + H_2O$	1,63	1,59	1,45
$E°$, В (pH 14): $XO^- + H_2O + 2e^- = X^- + 2OH^-$	0,94	0,76	0,49
pK_a: $HXO \rightleftarrows H^+ + OX^-$	4,5	8,3	11,0
Константа равновесия: $3XO^- \rightleftarrows 2X^- + XO_3^-$	10^{27}	10^{15}	10^{20}

Белильная известь. Это смешанный хлорид—гипохлорит кальция; впервые был получен в 1798 г. пропусканием хлора над влажным гидроксидом кальция. Формула $CaOCl_2$ не отражает реальный состав продукта, в его структуре содержатся анионы Cl^-, ClO^-, OH^-, молекулы воды. Долгое время белильная известь находила широкое применение в качестве дезинфицирующего и отбеливающего средства:

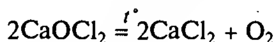


$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCl_2 + CaCO_3 + 2HClO$$

как источник хлора и кислорода:



$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$



$$2CaOCl_2 \overset{t^\circ}{=} 2CaCl_2 + O_2$$

Однако из-за низкого содержания (36 %) активного хлора и плохой растворимости в воде ее производство резко сократилось.

На смену белильной извести пришли гипохлориты кальция и натрия. Гипохлорит кальция получают по методу Матисона. На первой стадии осуществляют хлорирование (10 °C) суспензии гидроксида кальция в водном растворе NaOH. При охлаждении до –10 °C из раствора выпадают гексагональные кристаллы тройной смешанной соли:



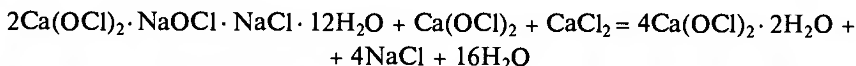
$$Ca(OH)_2 + 4NaOH + 3Cl_2 + 9H_2O = Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot NaCl \cdot 12H_2O + 2NaCl$$

Одновременно готовят водный раствор гипохлорита, пропуская хлор через разбавленную суспензию гидроксида кальция, так что хлорид и гипохлорит остаются в растворе:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии этого раствора с тройной смешанной солью образуется осадок дигидрата гипохлорита кальция:



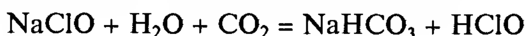
$$2Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot NaCl \cdot 12H_2O + Ca(OCl)_2 + CaCl_2 = 4Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 16H_2O$$

Доля активного хлора в гипохлорите, полученном таким способом, составляет 70 %.

Хорошим отбеливающим действием обладает также жавелевая вода — раствор, образующийся при насыщении хлором охлажденного раствора гидроксида натрия.

велика, но скорость распада мала. Устойчивость гипогалогенитов понижается вниз по группе. Твердые гипобромиты сохраняются лишь при температуре ниже 0 °C, а твердые гипоиодиты вообще не существуют.

Растворы гипогалогенитов имеют сильнощелочную реакцию, а пропускание через них CO_2 приводит к образованию кислоты:

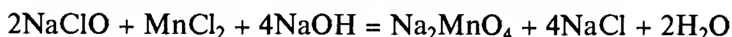


$$NaClO + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + HClO$$

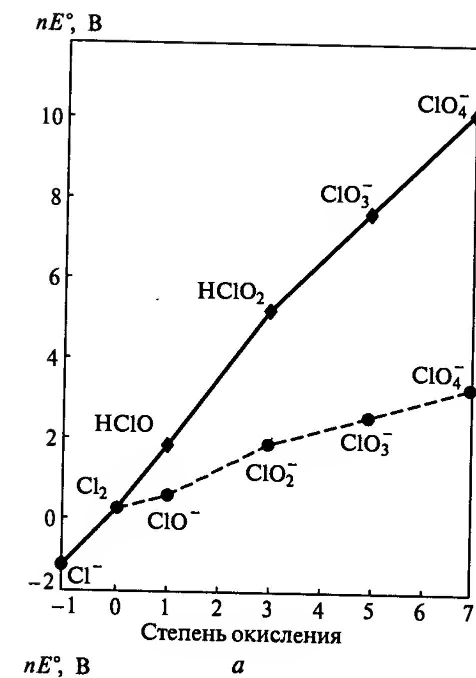
Гипогалогенитные кислоты и их соли являются сильными окислителями:

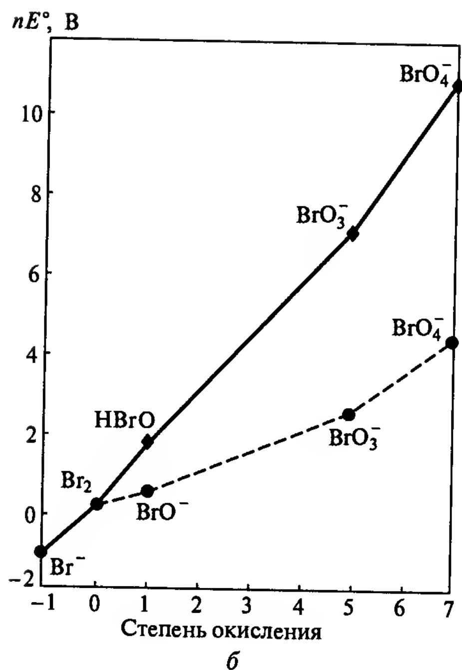


$$6NaClO + Br_2 = 2NaBrO_3 + Cl_2 + 4NaCl$$



$$2NaClO + MnCl_2 + 4NaOH = Na_2MnO_4 + 4NaCl + 2H_2O$$





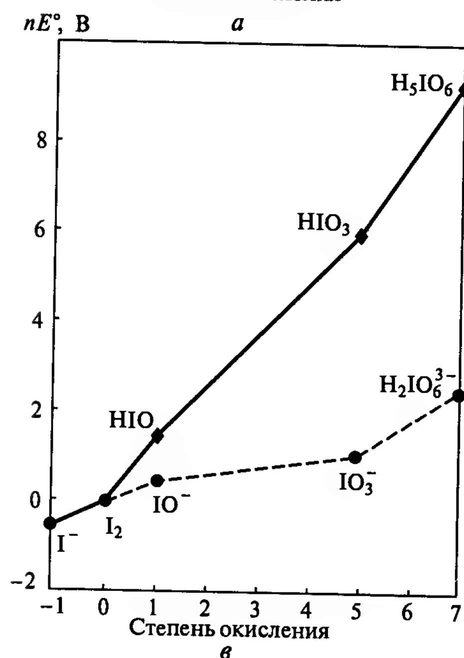
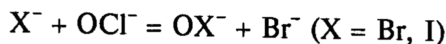


Рис. 8.13. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для хлора (*а*), брома (*б*), иода (*в*) в кислых pH 0 (сплошные линии) и щелочных pH 14 (пунктирные линии) растворах

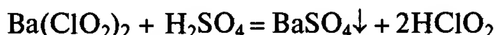
Окислительная способность кислот HXO и ионов XO^- уменьшается вниз по группе. Это следует из сравнения стандартных потенциалов $E°$ (см. табл. 8.10) и наклона линий, соединяющих вольт-эквиваленты пар HXO/X_2 и X^-/OX^- (рис. 8.13). Так, растворы гипобромитов и гипоиодитов могут быть получены по реакции



$$X^- + OCl^- = OX^- + Br^- \ (X = Br,\ I)$$

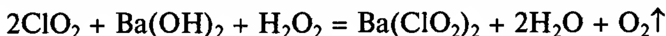
8.9.2. Оксокислоты HXO_2

Из оксокислот HXO_2 известна лишь *хлористая кислота* $HClO_2$. Водные растворы $HClO_2$ получают обработкой суспензии $Ba(ClO_2)_2$ разбавленной серной кислотой:

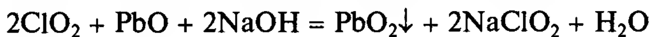


$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_2$$

$HClO_2$ является кислотой средней силы: pK_a 2,0. Хлориты используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением ClO_2 в щелочной среде:

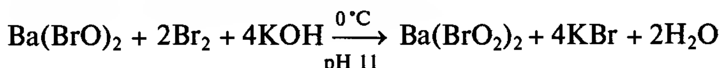


$$2ClO_2 + Ba(OH)_2 + H_2O_2 = Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$$



$$2ClO_2 + PbO + 2NaOH = PbO_2\downarrow + 2NaClO_2 + H_2O$$

Бромит бария синтезируют по реакции

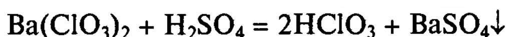


$$Ba(BrO)_2 + 2Br_2 + 4KOH \xrightarrow[\text{pH 11}]{0\,^\circ C} Ba(BrO_2)_2 + 4KBr + 2H_2O$$

8.9.3. Оксокислоты HXO_3 и их соли

Оксокислоты HXO_3 более устойчивые, чем гипогалогенитные кислоты. Хлорноватая $HClO_3$ и бромноватая $HBrO_3$ кислоты получены в растворах с концентрацией ниже 50 %, а иодноватая HIO_3 выделена как индивидуальное вещество. Она представляет собой бесцветные кристаллы ($t_{пл}$ = 110 °C), очень хорошо растворимые в воде (236,7 г в 100 г воды при 0 °C).

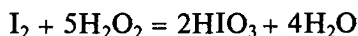
Растворы $HClO_3$ и $HBrO_3$ получают действием разбавленной H_2SO_4 на растворы соответствующих солей, например:



$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow$$

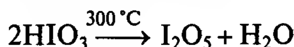
При концентрации растворов выше 30 % кислоты $HBrO_3$ и $HClO_3$ часто разлагаются со взрывом.

Иодноватую кислоту получают окислением иода дымящей азотной кислотой, хлорноватой кислотой или концентрированным раствором пероксида водорода:



$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

При нагревании происходит ее дегидратация:



$$2HIO_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} I_2O_5 + H_2O$$

Свойства оксокислот HXO_3, а также длины связей и валентные углы в пирамидальных ионах XO_3^- представлены в табл. 8.11.

В водных растворах HXO_3 являются сильными кислотами. В ряду $HClO_3$—$HBrO_3$—HIO_3 наблюдается некоторое уменьшение силы кислот (см. табл. 8.11). Это можно объяснить тем, что с ростом размера атома галогена прочность кратной связи X⋯O уменьшается, что приводит к уменьшению полярности связи H—O и осложняет ее гетеролиз в водных растворах.

Иодноватая кислота в концентрированных растворах димеризуется:



$$IO_3^- + HIO_3 \rightleftarrows [H(IO_3)_2]^-, K = 4$$

Таблица 8.11

Строение и свойства анионов XO_3^-

Свойство	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
Длина связи X—O, нм	0,148	0,165	0,181
Угол OXO, град	106	104	100
$E°$, В (pH 0): $6H^+ + XO_3^- + 5e^- = {}^1/_2X_2 + 3H_2O$	1,47	1,52	1,20
$E°$, В (pH 14): $XO_3^- + 3H_2O + 6e^- = X^- + 6OH^-$	0,62	0,61	0,26
pK_a: $HXO_3 \rightleftarrows H^+ + XO_3^-$	–1,2	0,7	0,8
Константа равновесия: $4XO_3^- \rightleftarrows X^- + 3XO_4^-$	10^{-29}	10^{-33}	10^{-53}

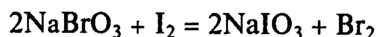
поэтому из кислых растворов часто кристаллизуются не средние, а кислые соли, например $KH(IO_3)_2$, $KH_2(IO_3)_3$.

Твердые галогенаты являются сильными окислителями:



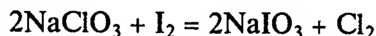
$$2S + 2KBrO_3 = K_2SO_4 + Br_2 + SO_2$$

В ряду $BrO_3^- \approx ClO_3^- > IO_3^-$ окислительная способность уменьшается, что следует из сопоставления стандартных потенциалов $E°$ (см. табл. 8.11). Действительно, в кислой среде при взаимодействии бромата натрия с иодом выделяется свободный бром:



$$2NaBrO_3 + I_2 = 2NaIO_3 + Br_2$$

а взаимодействие иода с раствором хлората натрия приводит к выделению хлора:



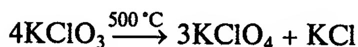
$$2NaClO_3 + I_2 = 2NaIO_3 + Cl_2$$

Соли всегда более устойчивы к нагреванию, чем соответствующие кислоты. В частности, некоторые из иодатов встречаются в природе в виде минералов, например лаутарит $NaIO_3$.

Термодинамическая стабильность анионов XO_3^- по отношению к распаду на пергалогенат-XO_4^- и галогенид-ионы X^- увеличивается от ClO_3^- к IO_3^- (см. табл. 8.11, рис. 8.13).

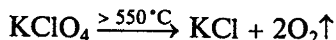
В водных растворах диспропорционирование $KClO_3$ не происходит даже при кипячении.

При нагревании твердого $KClO_3$ до 500 °C возможно диспропорционирование:



$$4KClO_3 \xrightarrow{500\,°C} 3KClO_4 + KCl$$

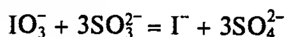
а при более высокой температуре — разложение* расплава $KClO_4$:



$$KClO_4 \xrightarrow{\geq 550\,°C} KCl + 2O_2\uparrow$$

* Разложение перхлоратов и хлоратов с выделением O_2 катализируют гидроксиды одноименных металлов. См.: *Никитина З.К.*, *Никитина Н.И.*, *Росоловский В.Я.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 12. С. 2075.

Колебательные реакции. Высокая скорость восстановления иодат-иона IO_3^- иодид-ионом I^- привела к открытию колебательных реакций, называемых химическими часами. При смешивании бесцветных подкисленных растворов Na_2SO_3, $NaIO_3$ в присутствии крахмала происходят следующие процессы. Иодид-ион, образующийся в результате реакции



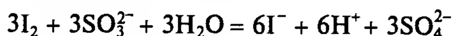
$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} = I^- + 3SO_4^{2-}$$

сопропорционирует с иодат-ионом:



$$IO_3^- + 6H^+ + 5I^- = 3I_2 + 3H_2O$$

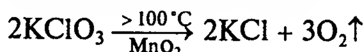
с выделением иода, образующего с крахмалом ярко-синий комплекс. Однако далее иод восстанавливается сульфит-ионом:



$$3I_2 + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 6I^- + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$$

и окраска исчезает. Она периодически изменяется от бесцветной до синей и наоборот по мере изменения отношения I_2/I^-. Указанные реакции описаны в 1885 г. Х. Ландольтом. Одна из первых колебательных реакций, при которой окисленные и восстановленные формы исчезают и появляются периодически, обнаружена в 1959 г. Б. П. Жаботинским на примере взаимодействия $KBrO_3$, сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ и малоновой кислоты в среде H_2SO_4.

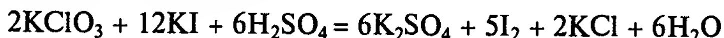
В присутствии катализаторов, например MnO_2 или Fe_2O_3, удается не только снизить температуру разложения, но и изменить направление реакции



$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{>100\,^\circ C} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Термическое разложение бромата и иодата калия на галогенид и кислород протекает в отсутствие катализатора при 330—530°С.

Твердые хлораты являются сильными окислителями, используемыми в пиротехнике ($KClO_3$ — бертолетова соль, $Ba(ClO_3)_2$). Однако в водном растворе их окислительная способность проявляется лишь в кислой среде. Например, окисление горячим раствором бертолетовой соли иодид- и нитрит-ионов происходит только при подкислении:



$$2KClO_3 + 12KI + 6H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 5I_2 + 2KCl + 6H_2O$$

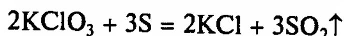
8.9.4. Оксокислоты HXO_4 и их соли

Строение и получение HXO_4. Чистая хлорная кислота $HClO_4$ — бесцветная жидкость (плотность 1,76 г/см^3 (25 °С)), смешивается с водой в любых соотношениях.

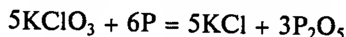
Из концентрированных водных растворов при охлаждении хлорная кислота выделяется в виде гидратов $HClO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1—3). Бромная кислота $HBrO_4$ известна лишь в растворах. Ионы ClO_4^- и BrO_4^- имеют тетраэдрическое строение (табл. 8.12).

Ортоиодная кислота H_5IO_6 — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 128 °С. Структура ее в отличие от $HClO_4$ построена из октаэдров $(HO)_5IO$, связанных между собой водородными связями H—O···O

Бертолетова соль. Бертолетова соль — хлорат калия ($t_{пл}$ = 357 °C)— кристаллизуется из растворов в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов (рис. 8.14). Она плохо растворима в холодной воде (7 г в 100 г воды и 3 г в 100 г 8 %-го раствора KCl при 20 °C), но хорошо — в горячей. Смеси бертолетовой соли с многими восстановителями (углем, серой, фосфором, сульфидом сурьмы(III)) взрывоопасны:



$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2\uparrow$$



$$5KClO_3 + 6P = 5KCl + 3P_2O_5$$

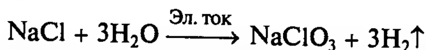


$$3KClO_3 + Sb_2S_3 = 3KCl + Sb_2O_3 + 3SO_2\uparrow$$

При работе с бертолетовой солью необходимо помнить, что при действии на нее серной кислоты образуется ClO_2 — взрывчатый газ.

Бертолетова соль используется в производстве спичек, пиротехнических смесей для осветительных ракет и фейерверков. Обращаться с ней следует крайне аккуратно.

В промышленности бертолетову соль получают действием калийной селитры на концентрированный раствор хлората натрия или кальция. Хлорат натрия образуется при электролизе хлорида натрия в отсутствие диафрагмы:



$$NaCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} NaClO_3 + 3H_2\uparrow$$

Для получения раствора хлората кальция нагретое до 67 °C известковое молоко насыщают хлором, а затем упаривают раствор до тех пор, пока его плотность не станет равной 1,35 г/см^3.

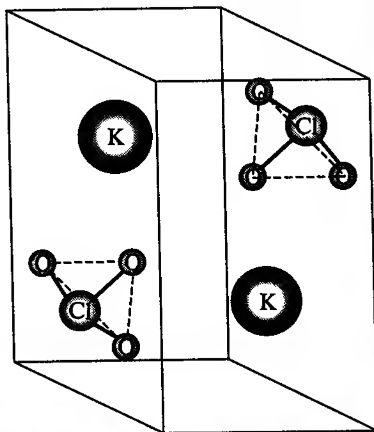
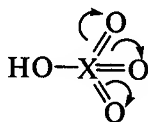
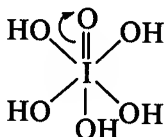


Рис. 8.14. Строение бертолетовой соли $KClO_3$

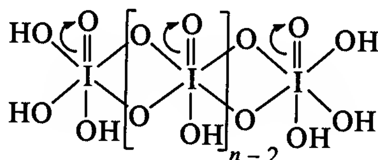
в трехмерный каркас: длина связей I=O и I—OH 0,178 и 0,189 нм соответственно. Известны и другие иодные кислоты: *мета*- HIO_4, *мезо*- H_3IO_5 и трииодная H_7IO_7, также построенные из октаэдров $(HO)_5IO$, соединенных друг с другом в бесконечные цепи (рис. 8.15):



HXO_4 (X = Cl, Br)

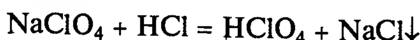


H_5IO_6



HIO_4

Хлорную кислоту получают действием концентрированной HCl на безводный перхлорат натрия $NaClO_4$:



$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl\downarrow$$

Хлорид натрия, нерастворимый в концентрированной HCl, отделяют фильтрованием, а фильтрат концентрируют дистилляцией при пониженном давлении

Таблица 8.12

Строение и свойства анионов ClO_4^-, BrO_4^-, IO_6^{5-}

Свойство	ClO_4^-	BrO_4^-	IO_6^{5-}
Длина связи X—O, нм	0,14	0,16	0,18
Угол OXO, град	109,5	109,5	~90
pK_a: $HXO_4 \rightleftarrows H^+ + XO_4^-$	−10	−9	—
pK_a: $H_5IO_6 \rightleftarrows H^+ + H_4IO_6^-$	—	—	3,3
pK_a: $H_4IO_6^- \rightleftarrows H^+ + H_3IO_6^{2-}$	—	—	8,3
$E°$, В (pH 0): $XO_4^- + 8H^+ + 7e^- = {}^1/_2X_2 + 4H_2O$	1,39	1,59	—
$E°$, В (pH 0): $H_5IO_6 + 7H^+ + 7e^- = {}^1/_2I_2 + 6H_2O$	—	—	1,34

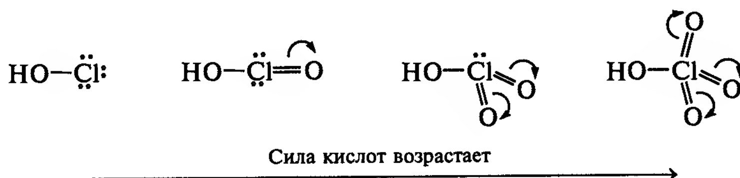
(0,1 кПа) в присутствии концентрированной серной кислоты. Обращаться с хлорной кислотой следует аккуратно, так как она легко взрывается при контакте с органическими веществами.

Растворы бромной кислоты $HBrO_4$ получают подкислением перброматов $NaBrO_4$, которые в свою очередь синтезируют электролизом растворов брома-

Правила Полинга. Индукционный эффект. Возрастание силы кислот в ряду $HXO—HXO_2—HXO_3—HXO_4$ можно объяснить с помощью эмпирических правил, сформулированных Л. Полингом.

Первое правило: значение первой константы диссоциации оксокислот $(HO)_nXO_m$ определяется числом m концевых (негидроксильных) атомов кислорода. Константу диссоциации pK_1 = −lgK_1 кислот $(HO)_nXO_m$ можно оценить по уравнению pK_1 = 8 − 5m. Это правило качественно объясняют так называемым ***индукционным эффектом***. Индукционный эффект заключается в том, что более электроотрицательный концевой (негидроксильный) атом кислорода смещает на себя электронную плотность от атома хлора. Атом хлора с возросшим положительным зарядом в свою очередь оттягивает электроны от атома кислорода гидроксильной группы. Таким образом, концевой атом кислорода понижает электронную плотность связи H—O, ослабляет ее и тем самым увеличивает легкость отщепления протона молекулами воды.

По мере перехода от HXO к HXO_4 число концевых атомов кислорода и индукционный эффект увеличиваются, а сила кислот соответственно возрастает:



Второе правило: последовательные константы диссоциации K_1, K_2, K_3, ... многоосновных кислот $(HO)_nXO_m$ (n > 1) находятся в отношении $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$. Это правило является эмпирическим. Уменьшение констант диссоциации обусловлено увеличением заряда аниона.

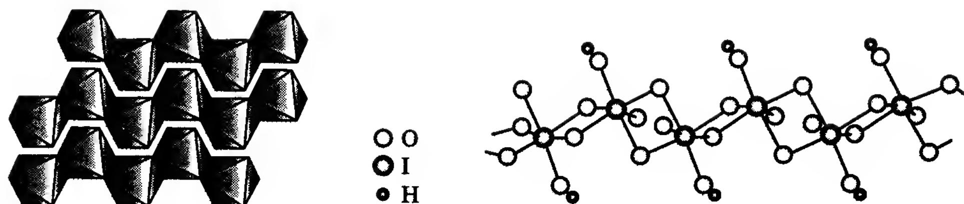
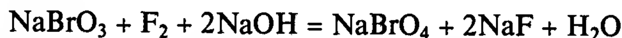


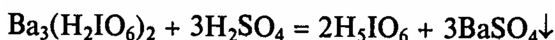
Рис. 8.15. Строение метаиодной кислоты HIO_4 (октаэдры $IO_5(OH)$ соединены ребрами в цепи)

тов, а также окислением их фтором или фторидами ксенона в разбавленных щелочных растворах:



$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH = NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

Ортоиодную кислоту H_5IO_6 выделяют при обменной реакции

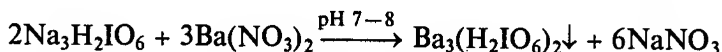


$$Ba_3(H_2IO_6)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_5IO_6 + 3BaSO_4\downarrow$$

с последующим упариванием фильтрата. Исходный периодат синтезируют по схеме



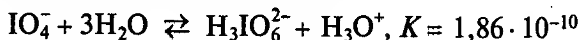
$$NaIO_3 + 4NaOH + Cl_2 = Na_3H_2IO_6\downarrow + 2NaCl + H_2O$$



$$2Na_3H_2IO_6 + 3Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{pH\ 7-8} Ba_3(H_2IO_6)_2\downarrow + 6NaNO_3$$

Кислотные свойства HXO_4. Хлорная и бромная кислоты содержат по три концевых атома кислорода и принадлежат к числу наиболее сильных кислот.

В молекуле H_5IO_6 содержится лишь один концевой атом кислорода, поэтому ортоиодная кислота в водных растворах проявляет свойства слабой пятиосновной кислоты: $K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$. Константы диссоциации H_5IO_6 по четвертой и пятой ступеням малы, и в водных щелочных растворах можно оттитровать только первые три протона, что соответствует образованию солей типа NaH_4IO_6, $Na_2H_3IO_6$ и $Na_3H_2IO_6$. В кислых средах устойчивы тетра- и тригидроортопериодат-ионы, которые находятся в равновесии друг с другом и с полимерным метапериодатом:



$$IO_4^- + 3H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+, K = 1{,}86 \cdot 10^{-10}$$

В слабощелочных растворах преобладает дигидроортопериодат-ион $H_2IO_6^{3-}$.

При нейтрализации водных растворов ортоиодной кислоты гидроксидом натрия образуется малорастворимый $Na_3H_2IO_6$. Он превращается в средний ортоиодат Na_5IO_6 лишь под действием избытка очень концентрированной щелочи, оксида или пероксида натрия. Хорошо растворимый в воде метапериодат $NaIO_4$ получают обработкой кислой соли концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре:



$$Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3 = NaIO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

Параллельно с ним образуется и «гидрат» $NaIO_4 \cdot 3H_2O$, который на самом деле представляет собой кислую соль $Na^+(H_3O^+)H_3IO_6^{2-}$. Ее легко отделить от $NaIO_4$. Из-за лучшей растворимости эта соль выделяется из раствора лишь при охлаждении. При подщелачивании обе соли вновь переходят в исходный $Na_3H_2IO_6$.

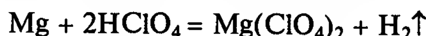
Средние периодаты образуются в разбавленных растворах лишь в том случае, если образующаяся соль обладает прочной кристаллической решеткой. Так, при действии

на раствор нитрата серебра кислым периодатом натрия при pH 2—3 наблюдается образование лимонно-желтого осадка $Ag_2H_3IO_6$, а при pH 3 — черного осадка средней соли Ag_5IO_6.

Окислительные свойства HXO_4. Все оксокислоты являются сильными окислителями, о чем свидетельствует положительный наклон линий, соединяющих вольт-эквиваленты окисленных и восстановленных форм на рис. 8.13. В ряду ClO_4^-—BrO_4^-—IO_4^- (H_5IO_6) наблюдается немонотонное изменение термодинамической стабильности и окислительной способности: бромная кислота и ее соли оказываются более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли хлора Cl(VII) и иода I(VII). Это легко оценить по наклону линий для пар BrO_4^-/Br_2, ClO_4^-/Cl_2 и IO_4^-/I_2. Аналогичные нарушения в последовательности изменения свойств оксокислот наблюдаются и для других элементов четвертого периода.

Рассматриваемые аномалии в свойствах перброматов связаны с понижением прочности связи Br—O по сравнению со связью Cl—O. Это в свою очередь вызвано увеличением (см. рис. 8.2) энергий 4*s*- и 4*p*-орбиталей атома брома по сравнению с энергиями 2*s*- и 2*p*-орбиталей кислорода, а следовательно, с уменьшением взаимодействия (перекрывания) 4*s*-, 4*p*-орбиталей брома и 2*s*-, 2*p*-орбиталей кислорода (энергии атомных 2*s*-, 2*p*-, 3*s*-, 3*p*-, 4*s*- и 4*p*-орбиталей составляют 32,4, 15,9, 25,3, 13,7, 24,1, 12,5 эВ соответственно). Повышение стабильности и уменьшение окислительной способности оксосоединений при переходе Br(VII) → I(VII) обусловлено особенностями строения и увеличением прочности связи I—O в октаэдрических ионах $H_2IO_6^{3-}$ по сравнению со связью Br—O в тетраэдрах BrO_4^-. Атом иода по сравнению с атомом брома имеет больший радиус, для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих и несвязывающих молекулярных орбиталях и соответственно к повышению прочности связи.

Таким образом, с точки зрения термодинамики наиболее сильными окислителями являются перброматы, а наиболее слабыми — периодаты. Однако в водных растворах реакция окисления с участием ионов BrO_4^- и особенно ClO_4^- протекает крайне медленно: в растворах перхлораты практически не проявляют окислительных свойств. Так, перхлорат натрия в стандартных условиях (pH 0, $C = 1$ моль/л) не восстанавливает иодид и нитрит-ионы; взаимодействие 70 %-й $HClO_4$ с магнием сопровождается выделением водорода:



$$Mg + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2\uparrow$$

а 1 М раствор $HBrO_4$ не выделяет хлор из HCl. В случае же H_5IO_6 все эти реакции протекают без кинетических затруднений, например:



$$H_5IO_6 + 2HCl = HIO_3 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Таким образом, термодинамические и кинетические факторы в рассматриваемом случае действуют несогласованно.

Увеличение скорости реакции окисления в ряду $ClO_4^- < BrO_4^- < H_2IO_6^{3-}$ обусловлено уменьшением энергии связи E(Cl—O) > E(Br—O) > E(I—O), ростом радиуса атома галогена, увеличением доступности его для нуклеофильной атаки атомами восстановителя, а в случае H_5IO_6 — существованием коротких (0,178 нм) и длинных (0,189 нм) связей I—O.

Периодаты находят широкое применение в лабораторной практике как окислители. С их помощью расщепляют связь С—С в вицинальных диолах и β-кетоспиртах.

Сильным окислителем в твердом состоянии является перхлорат аммония NH_4ClO_4. Его применяют в качестве окислителя в ракетных двигателях. Безводный перхлорат магния («ангидрон») используется как осушитель.

Окислительная способность оксоанионов уменьшается с увеличением pH. Таким образом, соли являются более слабыми окислителями, чем соответствующие им кислоты. Например, для реакции



$$ClO_4^- + 2e^- + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O$$

в соответствии с уравнением Нернста

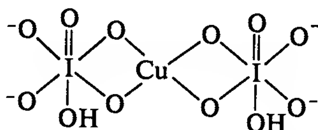
$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[H^+]^2[ClO_4^-]}{[ClO_3^-]} \approx E^\circ - 0{,}059pH + 0{,}03\lg\frac{[ClO_4^-]}{[ClO_3^-]}$$

значение потенциала уменьшается от $E^\circ = 1{,}20$ В при pH 0 до $E^\circ = 0{,}37$ В при pH 14.

Следует также отметить, что ионы водорода не только изменяют электродный потенциал, но и существенно ускоряют окислительно-восстановительную реакцию. Это связано с протонированием атомов кислорода в оксоанионе и ослаблением связи Cl—O, а также с увеличением электрофильности хлора по отношению к восстановителю, несущему электроны. *Электрофилом* называют частицу, выступающую в роли акцептора электронов. Обычно она несет на себе положительный заряд. Протонирование аниона XO_4^- приводит к повышению на атоме хлора положительного заряда, т.е. к возрастанию его электрофильности. Это делает его более доступным для атаки *нуклеофилов* — частиц, обладающих неподеленной электронной парой.

Водные растворы перхлоратов вообще не проявляют окислительных свойств, именно эти соли используются в аналитической химии для создания в растворе необходимой ионной силы.

Периодаты в отличие от перхлоратов и перброматов являются хорошими лигандами, способными образовывать с металлами прочные комплексы. Два периодат-иона создают для катиона металла идеальное плоскоквадратное окружение, тем самым стабилизируя металл в электронной конфигурации d^8, например Cu(III):



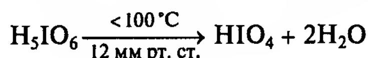
Три периодат-иона создают вокруг металла правильное октаэдрическое поле, тем самым стабилизируя конфигурацию d^6 для Co(III) и Ni(IV)*.

Концентрированные растворы хлорной и бромной кислот по своей реальной окислительной способности, безусловно, во много раз превосходят твердую ортоиодную кислоту. Часть вещества в них присутствует не в виде изолированных ионов XO_4^-, имеющих форму правильного тетраэдра, а в виде молекул

* *Levanson W.* // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 161. P. 33.

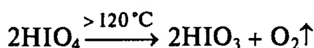
или ионных ассоциатов, обладающих гораздо более низкой симметрией и существенно большей лабильностью. Действительно, концентрированные растворы хлорной и бромной кислот, особенно в смеси с H_2SO_4, действуют как сильные окислители и взрываются в присутствии следов органических соединений, например при попадании пыли, а также при нагревании.

Нагревание ортоиодной кислоты приводит к ее дегидратации до мета-формы:



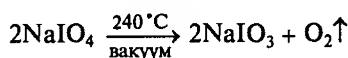
$$H_5IO_6 \xrightarrow[12\ \text{мм рт. ст.}]{<100\,^\circ C} HIO_4 + 2H_2O$$

которая лишь при более высоких температурах претерпевает окислительно-восстановительное превращение:



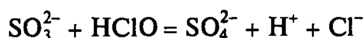
$$2HIO_4 \xrightarrow{>120\,^\circ C} 2HIO_3 + O_2\uparrow$$

Более высокая термическая устойчивость твердых солей объясняется их ионным строением. Электростатическое взаимодействие ионов повышает энергию кристаллической решетки и соответственно стабильность. Метапериодат натрия отщепляет кислород только при нагревании:



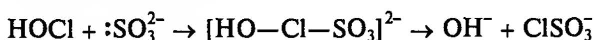
$$2NaIO_4 \xrightarrow[\text{вакуум}]{240\,^\circ C} 2NaIO_3 + O_2\uparrow$$

Окислительно-восстановительные реакции с переносом кислорода. В водных растворах окислительно-восстановительные реакции обычно протекают в несколько стадий, на каждой из которых может происходит перенос одного или двух электронов. Случай переноса двух электронов (электронной пары) часто сопровождается миграцией атома кислорода от окислителя к восстановителю. Примером такого процесса может служить взаимодействие сульфита с хлорноватистой кислотой*:



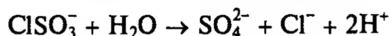
$$SO_3^{2-} + HClO = SO_4^{2-} + H^+ + Cl^-$$

Результаты изучения кинетики реакции показывают, что на первой стадии ион SO_3^{2-}, в котором имеются два электрона на разрыхляющей орбитали (нуклеофил), атакует вакантные *d*-орбитали атома хлора (электрофила). При этом образуется хлорсульфонат-ион $ClSO_3^-$:



$$HOCl + :SO_3^{2-} \rightarrow [HO{-}Cl{-}SO_3]^{2-} \rightarrow OH^- + ClSO_3^-$$

В активированном комплексе (интермедиате) хлор выступает как мостик между HO^- и SO_3^{2-}. Вторая стадия — гидролиз хлорсульфоната — протекает быстро:

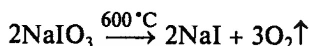


$$ClSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+$$

Скорость первой реакции, являющейся лимитирующей стадией, определяется доступностью атома хлора для нуклеофильной атаки. В ряду $Cl_2 \approx HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$ увеличивается экранирование хлора атомами кислорода, а значит, и уменьшается скорость реакции, в которой эти молекулы или ионы выступают как окислители. Это интересный факт, поскольку в рассматриваемом ряду окислительная способность уменьшается как с точки зрения термодинамики, так и с позиций кинетики.

* *Fogelman K. D., Walker D. M., Margerum D. W.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 986.

При более высокой температуре иодат восстанавливается до иодида:



$$2NaIO_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2NaI + 3O_2\uparrow$$

Ортопериодат натрия Na_5IO_6, напротив, выдерживает нагревание до 730 °C.

На рис. 8.16 показано изменение кислотных свойств, термодинамической стабильности и окислительной способности (pH 0) оксокислот галогенов.

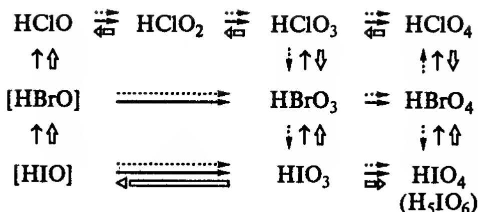
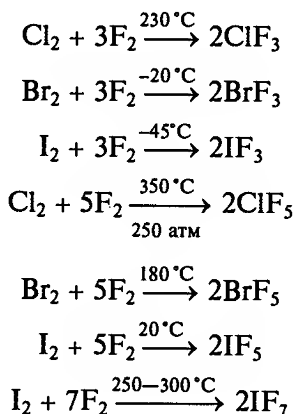


Рис. 8.16. Увеличение силы кислот (→), термодинамической стабильности (⇢) и окислительной способности (⇨) оксокислот галогенов

8.10. МЕЖГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В отличие от элементов других групп галогены взаимодействуют друг с другом с образованием большого числа так называемых межгалогенных соединений (или интергалогенидов) общей формулы XY_n (n = 1, 3, 5, 7), где X — более тяжелый, Y — более легкий и более электроотрицательный галоген (табл. 8.13). Известны также гомоядерные поликатионы X_n^+ (n = 1—5) и полианионы X_m^- (m = 3, 5, 7, ..., 21) галогенов.

Межгалогенные соединения синтезируют при непосредственном взаимодействии простых веществ, варьируя соотношения реагентов, температуру и давление:



$$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{230\,^\circ C} 2ClF_3$$

$$Br_2 + 3F_2 \xrightarrow{-20\,^\circ C} 2BrF_3$$

$$I_2 + 3F_2 \xrightarrow{-45\,^\circ C} 2IF_3$$

$$Cl_2 + 5F_2 \xrightarrow[250\ \text{атм}]{350\,^\circ C} 2ClF_5$$

$$Br_2 + 5F_2 \xrightarrow{180\,^\circ C} 2BrF_5$$

$$I_2 + 5F_2 \xrightarrow{20\,^\circ C} 2IF_5$$

$$I_2 + 7F_2 \xrightarrow{250-300\,^\circ C} 2IF_7$$

Таблица 8.13

Межгалогенные соединения, устойчивые при 25 °C

XY_n	Соединение
XY	ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr
XY_3	ClF_3, BrF_3, IF_3, I_2Cl_6
XY_5	ClF_5, BrF_5, IF_5
XY_7	IF_7

Таблица 8.14

Условия синтеза и свойства некоторых межгалогенных соединений

XY_n	Состояние	Условия реакции $X_2 + nY_2 = 2XY_n$	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Δχ*	Энергия связи X—Y, кДж/моль
ClF_3	Бесцветный газ	200—300 °C	–156	–100	1,38	172
BrF_3	Светло-желтая жидкость	–40°C, CCl_3F	9	126	1,28	201
ICl	Рубиновые иглы (α-форма) Красно-коричневые пластинки (β-форма)	25°C, эквимолярное соотношение реагентов	27 (α) 14 (β)	97**	0,43	208
ICl_3 (I_2Cl_6)	Оранжевые кристаллы с резким запахом	25°C, избыток хлора	101**	64**	0,43	—
IF_7	Бесцветный газ с затхлым запахом	250—300 °C	7**	—	1,38	231
IBr	Черно-коричневые кристаллы с запахом брома	45°C	40	119	0,10	175

* Δχ — разность электроотрицательностей элементов X и Y.
** Разлагается.

Межгалогенные соединения в обычных условиях представляют собой газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества молекулярного строения (табл. 8.14). Они состоят из молекул XY_n, в которых центральный атом X находится в окружении из n атомов Y. Значение n увеличивается с ростом отношения радиусов r_X/r_Y. Форму молекулы можно определить по методу Гиллеспи (рис. 8.17).

По физическим свойствам межгалогенные соединения занимают промежуточное положение между образующими их галогенами X_2 и Y_2. Однако из-за неодинаковой электроотрицательности атомов X и Y соединения XY в отличие от X_2 и Y_2 являются полярными.

Прочность связи X—Y зависит от разности электроотрицательностей атомов галогенов X и Y: чем разность больше, тем прочнее связь. В ряду соединений XY_n с одинаковым атомом Y устойчивость увеличивается с ростом степени окисления атома X (рис. 8.18). Например, степень диссоциации ICl при 100 °C составляет всего 1,1 %, в то время как ICl_3 при этой температуре полностью распадается на ICl и Cl_2.

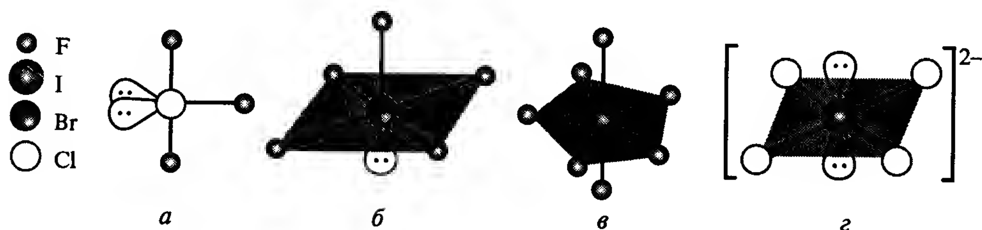
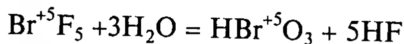


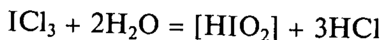
Рис. 8.17. Строение молекул ClF_3 (*а*), BrF_5 (*б*), IF_7 (*в*) и иона ICl_4^{2-} (*г*)

Все межгалогенные соединения разлагаются водой. Исключение составляет лишь хлорид брома BrCl, который образует гидрат $3BrCl \cdot 23H_2O$, устойчивый ниже 18 °C. Продуктами гидролиза XY_n в большинстве случаев являются галогеноводородная кислота HY более электроотрицательного галогена Y и оксокислота менее электроотрицательного X в той же степени окисления, что и в исходном соединении:



$$Br^{+5}F_5 + 3H_2O = HBr^{+5}O_3 + 5HF$$

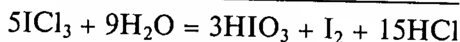
В случае если такая оксокислота неустойчива происходит ее диспропорционирование:



$$ICl_3 + 2H_2O = [HIO_2] + 3HCl$$

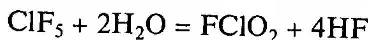


$$5[HIO_2] = 3HIO_3 + I_2 + H_2O$$

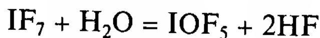


$$5ICl_3 + 9H_2O = 3HIO_3 + I_2 + 15HCl$$

При гидролизе фторидов XF_n образуются оксофториды:



$$ClF_5 + 2H_2O = FClO_2 + 4HF$$



$$IF_7 + H_2O = IOF_5 + 2HF$$

Чем полярнее молекула межгалогенного соединения, тем полнее протекает гидролиз.

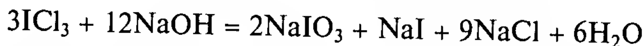
Гидролиз в щелочной среде приводит к образованию солей соответствующих кислот:



$$IF_5 + 6KOH = 5KF + KIO_3 + 3H_2O$$

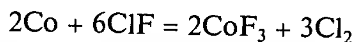


$$ClF + 2KOH = KF + KClO + H_2O$$



$$3ICl_3 + 12NaOH = 2NaIO_3 + NaI + 9NaCl + 6H_2O$$

Межгалогенные соединения подобно индивидуальным галогенам являются сильными окислителями. Их часто используют в лабораторной практике для получения высших галогенидов переходных металлов:



$$2Co + 6ClF = 2CoF_3 + 3Cl_2$$

Межгалогенные соединения XY_n могут выступать как в роли кислот, так и в роли оснований Льюиса. При этом образуются анионы XY_4^- или катионы XY_2^+, которые по строению и свойствам близки к гомоядерным поликатионам и полианионам галогенов. Например, при растворении трихлорида иода в $SbCl_5$ образуются кристаллы $[ICl_2]^+[SbCl_6]^-$, а в концентрированной соляной кислоте — тетрахлориодная кислота, которая выделяется из раствора в виде оранжевых пластинчатых кристаллов, неустойчивых на воздухе:



$$4H_2O + ICl_3 + HCl = HICl_4 \cdot 4H_2O$$

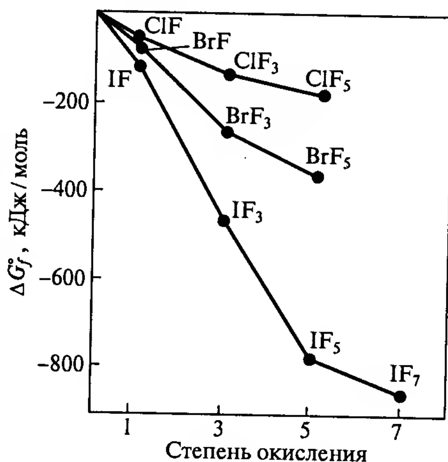


Рис. 8.18. Зависимость $\Delta G_f^\circ(XF_n)$ от степени окисления галогена X при 25 °C

Ее соли — тетрахлориодаты — более устойчивы. Так, $KICl_4$ плавится при 116 °С с разложением, отщепляя хлор:



$$KICl_4 \overset{t^\circ}{=} KICl_2 + Cl_2$$

При 210 °С соль разлагается на иод, хлор и хлорид калия.

Дигидрат $KICl_4 \cdot 2H_2O$ образуется в форме желтых игл при пропускании хлора через подкисленный HCl концентрированный раствор KI:



$$KI + 2Cl_2 + 2H_2O = KICl_4 \cdot 2H_2O\downarrow$$

при взаимодействии иодата с концентрированной соляной кислотой:



$$KIO_3 + 6HCl(конц.) = KICl_4 \cdot 2H_2O\downarrow + Cl_2\uparrow + H_2O$$

Галогениды иода ICl и ICl_3. В системе I—Cl (рис. 8.19) образуются два конгруэнтно плавящихся соединения: α-ICl ($t_{пл}$ = 27 °С) и ICl_3 ($t_{пл}$ = 101 °С), образующих между собой эвтектику, имеющую состав 50,5 ат. % хлора и плавящуюся при 22 °С. Монохлорид иода ICl кристаллизуется в виде рубиново-красных игольчатых кристаллов, растворимых в CCl_4. Их получают, пропуская Cl_2 над сухим иодом. Твердый ICl и иод образуют эвтектику, плавящуюся при 10 °С. После того, как иод расплавился, образовавшийся ICl отгоняют из эвтектического расплава.

В кристаллах (рис. 8.20, *а*) молекулы ICl объединены друг с другом в цепочки, образованные чередующимися межмолекулярными связями I···I и I···Cl.

Хлорид иода(I) летуч уже при комнатной температуре, поэтому его хранят в плотно закрытых сосудах. Во влажном воздухе ICl_3 легко разлагается.

Кристаллы трихлорида иода состоят из плоских молекул I_2Cl_6, в которых две группировки ICl_2 связаны двумя мостиковыми атомами хлора (рис. 8.20, *б*). В паровой фазе они полностью разлагаются на ICl и Cl_2.

Вещества ICl и ICl_3 раздражающе действуют на кожу, оставляя на ней болезненные язвы, разъедают каучук и резину.

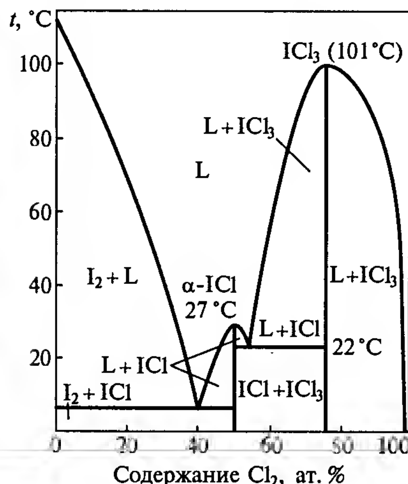


Рис. 8.19. Фазовая диаграмма системы I_2—Cl_2 (L — расплав)

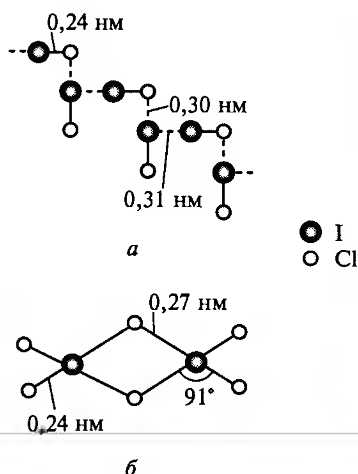
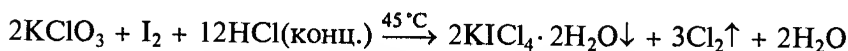


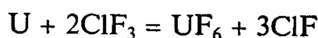
Рис. 8.20. Строение молекул: *а* — α-ICl; *б* — I_2Cl_6

и при взаимодействии бертолетовой соли с иодом в среде концентрированной HCl:



$$2KClO_3 + I_2 + 12HCl(\text{конц.}) \xrightarrow{45\,^\circ C} 2KICl_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 3Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

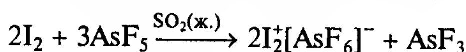
Межгалогенные соединения используют в качестве неводных ионизирующих растворителей, для производства UF_6, а также для разделения продуктов деления ядерного топлива. При обработке смеси продуктов деления ядерного топлива с помощью ClF_3 плутоний и большинство металлов образуют малолетучие фториды, что позволяет отделить от них более летучий UF_6:



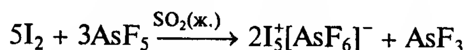
$$U + 2ClF_3 = UF_6 + 3ClF$$

8.11. ПОЛИКАТИОНЫ И ПОЛИАНИОНЫ ГАЛОГЕНОВ

В отличие от других галогенов иод при взаимодействии с сильными кислотами Льюиса образует устойчивые поликатионы I_2^+, I_3^+, I_5^+, I_4^{2+}:



$$2I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2(\text{ж.})} 2I_2^+[AsF_6]^- + AsF_3$$



$$5I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2(\text{ж.})} 2I_5^+[AsF_6]^- + AsF_3$$

Все они имеют яркую окраску. Ион I_2^+, например, образует в жидком SO_2 или фторсульфоновой кислоте ярко-синие растворы, цвет которых при охлаждении становится красным из-за образования димеров I_4^{2+}. Поликатионы иода построены из цепей (рис. 8.21, *а*, *б*); связь I—I в них несколько прочнее и короче, чем в молекуле I_2, благодаря удалению электрона с π^*-орбитали

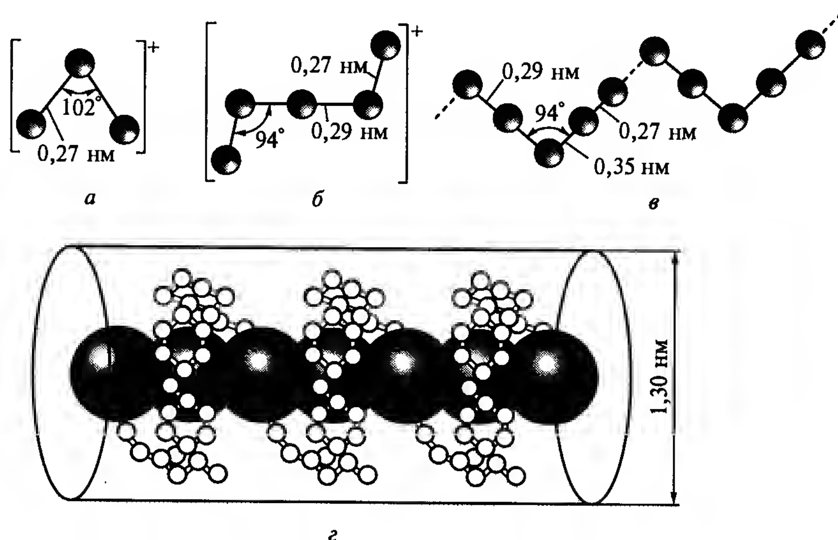
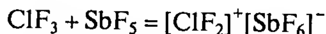


Рис. 8.21. Строение поликатионов и полианионов иода:
а — I_3^+ в $I_3^+[AsF_6]^-$; *б* — I_5^+ в $I_5^+[AlCl_4]^-$; *в* — I_5^- в виде бесконечных цепей; *г* — цепи из I_5^- в полости амилозы

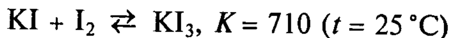
(см. рис. 8.3). Угловая форма молекул обусловлена отталкиванием свободных электронных пар атома иода.

Кроме гомоядерных получены и гетероядерные поликатионы, например ClF_2^+:

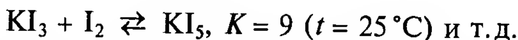


$$ClF_3 + SbF_5 = [ClF_2]^+[SbF_6]^-$$

Известно, что растворимость иода в воде мала, но резко возрастает при добавлении к раствору KI. Увеличение растворимости связано с образованием полииодид-ионов:



$$KI + I_2 \rightleftarrows KI_3,\ K = 710\ (t = 25\,°C)$$



$$KI_3 + I_2 \rightleftarrows KI_5,\ K = 9\ (t = 25\,°C)\ \text{и т.д.}$$

Ион I_3^- может иметь линейное симметричное (длина связи I—I 0,29 нм, кристаллы $[As(C_6H_5)_4]^+I_3^-$) или несимметричное (длина связи I—I 0,283 и 0,303 нм, кристаллы $Cs^+I_3^-$) строение.

Полииодид-ионы I_5^-, I_7^-, I_9^- построены из плоских зигзагообразных цепей (рис. 8.21, *в*) и выделяются в виде солей с большими катионами. Качественная реакция на иод — темно-синее окрашивание крахмала* — обусловлена образованием соединений включения молекул иода, а также полииодид-ионов в спиралевидные полости молекул амилозы — растворимой в воде части крахмала (рис. 8.21, *г*). Относительно неустойчивый в водных растворах I_5^- стабилизируется в виде комплекса с амилозой. При нагревании комплекс разрушается, и окраска исчезает, но при охлаждении появляется вновь. Известны и полихлорид-ионы. Например, PCl_5, полученный прямым синтезом, имеет желтый цвет из-за присутствия ионов Cl_3^-.

Устойчивость полигалогенидных комплексов с одним и тем же катионом падает с уменьшением размера атома галогена в ряду I—Br—Cl. Так, константы образования тригалогенид-ионов в водных растворах при температуре 25 °C: $X_2 + X^- \rightleftarrows X_3^-$ равны 710 (I), 17 (Br), 0,2 (Cl).

Известны и смешанные полианионы. Их синтезируют, например, по реакции между галогенидом металла и галогеном: $CsBr + Cl_2 = CsBrCl_2$.

Контрольные вопросы

1. Сравните молярные концентрации X_2 в броме ($d = 3{,}19$ г/см^3) и хлоре ($d = 3{,}214$ г/л) при н. у. Чем объясняется, что жидкий бром является более сильным окислителем, чем газообразный хлор?

2. Можно ли получить HBr аналогично HI, пропуская сероводород через бромную воду?

3. Объясните, почему растворимость хлора в концентрированной соляной кислоте существенно выше, чем в воде, а в насыщенном растворе поваренной соли — существенно ниже (рис. 8.6, *а*).

4. Гидраты фтороводорода имеют состав $n HF \cdot H_2O$ (n = 1, 2, 4), а гидраты всех других галогеноводородов — состав $HX \cdot nH_2O$ ($n \geq 1$). Чем это вызвано? Выскажите предположение о строении гидратов $2HF \cdot H_2O$ и $HCl \cdot 3H_2O$.

5. Кислые хлориды, аналогичные гидрофторидам, известны лишь для тяжелых щелочных металлов и крупных органических катионов. Почему в отличие от гидрофторидов они нацело гидролизуются водой?

---

* В спектре поглощения ему соответствует полоса при 600 нм.

6. Почему галогениды щелочноземельных металлов имеют более высокие температуры плавления, чем аналогичные соединения щелочных металлов с близким ионным радиусом (KCl $t_{пл}$ = 776 °C, $r(K^+)$ = 0,133 нм; $BaCl_2$ $t_{пл}$ = 960 °C, $r(Ba^{2+})$ = 0,138 нм)?

7. Объясните, почему влажная хлорная известь при хранении на воздухе приобретает характерный запах оксида хлора(I).

8. Оксид Br_2O_4 представляет собой пербромат брома. Изобразите его строение, расставьте степени окисления и предскажите продукты его щелочного гидролиза.

9. Концентрированный раствор бромноватой кислоты можно получить взаимодействием водной суспензии бромата серебра с бромом. Запишите уравнение реакции. Возможна ли замена бромата серебра более дешевым броматом калия?

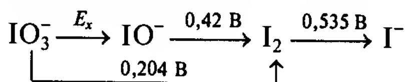
10. Возможно ли получение перхлората диспропорционированием хлората, пербромата диспропорционированием бромата? Почему?

11. Периодаты в отличие от перхлоратов способны окислить в водном растворе ионы Mn^{2+} до перманганата. Согласуется ли этот факт со значениями стандартных электродных потенциалов? В какой среде следует проводить эту реакцию, чтобы увеличить окислительную способность периодата?

12. При нагревании 1,94 моля Br_2 при 1727 °C в автоклаве объемом 250 л установилось давление 207,4 кПа, а при нагревании 1,23 моля Br_2 при 1027 °C — 56,2 кПа. Найдите $\Delta H^\circ_{дис}$, $\Delta S^\circ_{дис}$, $\Delta U^\circ_{дис}$ и степень диссоциации.

13. Предложите способ получения и выделения $KICl_4 \cdot 2H_2O$, используя в качестве единственных источников иода и хлора кристаллический иод и хлорид калия соответственно. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

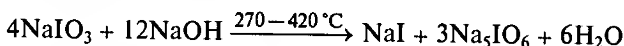
14. Используя диаграмму Латимера (pH 14):



определите значение E_x; константу равновесия реакции диспропорционирования иона IO^- (pH 14) в стандартных условиях; максимальное значение pH, при котором идет реакция сопропорционирования IO_3^- и I^-.

15. Используя метод Гиллеспи, предскажите строение ClF_3O и BrF_4O^-*.

16. Российские химики доказали, что нагревание иодата натрия со щелочью приводит к диспропорционированию**:



$$4NaIO_3 + 12NaOH \xrightarrow{270-420\,^\circ C} NaI + 3Na_5IO_6 + 6H_2O$$

Что произойдет, если продукты реакции обработать разбавленной серной кислотой? Напишите уравнение реакции.

17. Зная, что растворимость гексафторосиликата калия намного меньше растворимости бертолетовой соли, предложите метод получения раствора хлорноватой кислоты из $KClO_3$. Каким образом $KClO_3$ в две стадии можно перевести в $Ba(ClO_3)_2$, хорошо растворимый в воде?

---

* *Ellern A., Boatz J. A., Christe K. O. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 1991.

** *Никитина З. К., Никитина Н. И.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1052.

Глава 9
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 18-Й ГРУППЫ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы 18-й группы: гелий $_2$He, неон $_{10}$Ne, аргон $_{18}$Ar, криптон $_{36}$Kr, ксенон $_{54}$Xe и радон $_{86}$Rn — называют инертными (или благородными) газами. Электронная конфигурация первого представителя группы — гелия — $1s^2$. Атомы остальных инертных газов на внешнем уровне имеют восемь валентных электронов, что отвечает устойчивой электронной конфигурации. Некоторые свойства инертных газов представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Свойства элементов 18-й группы

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Заряд ядра Z	2	10	18	36	54	86
Электронная конфигурация в основном состоянии	$1s^2$	[He]$2s^22p^6$	[Ne]$3s^23p^6$	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Атомный радиус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Первая энергия ионизации I_1, кДж/моль	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Энергия возбуждения $ns^2np^6 \rightarrow$ $\rightarrow ns^2np^5(n+1)s^1$, кДж/моль	—	1601	1110	955	801	656
Электроотрицательность:						
по Полингу	—	—	—	3,00	2,60	—
по Оллреду—Рохову	5,50	4,84	3,20	2,94	2,40	2,06

Полностью завершенная конфигурация внешнего электронного слоя (в случае гелия и неона) или наличие октета электронов обусловливает высокие значения энергий ионизации атомов инертных газов и, как следствие, их низкую химическую активность. Способность атомов этих элементов вступать в химические реакции возрастает с ростом атомного радиуса вследствие ослабления притяжения валентных электронов к ядру. Действительно, при движении вниз по группе последовательно уменьшаются значения энергий возбуждения и энергий ионизации (см. табл. 9.1). Энергия ионизации ксенона оказывается меньше энергии ионизации молекулы кислорода (1180 кДж/моль), что побудило Н. Бартлетта провести синтез $XePtF_6$ по методике, разработанной для аналогичной соли оксигенила $O_2^+[PtF_6]^-$. К настоящему времени получены химические соединения лишь тяжелых инертных газов: криптона, ксенона и радона.

9.2 НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Гелий — второй (после водорода) элемент по распространенности во Вселенной. В то же время масса «земного» гелия составляет лишь одну миллионную массы земной коры. На Солнце значительное количество ядер гелия образуется при ядерном «горении» водорода, поэтому содержание этого элемента во Вселенной постепенно возрастает. Гелий образуется также при α-распаде радионуклидов. Он заполняет пустоты в радиоактивных горных породах и минералах, а оттуда попадает в атмосферу. В виде примеси гелий сопутствует метану. Основным источником гелия является природный газ.

Все инертные газы, главным образом — аргон, содержатся в воздухе, являющемся сырьем для их промышленного получения.

Радон — радиоактивный элемент. Наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn, образующийся при α-распаде ^{226}Ra, имеет период полураспада 3,82 дня. Один грамм радия-226 за сутки выделяет $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ мл радона. В минералах тория присутствует некоторое количество изотопа ^{220}Rn (период полураспада 55,6 с), который раньше называли тороном.

Схема разделения жидкого воздуха на фракции представлена на рис. 9.1. Фракционной дистилляции подвергается воздух, тщательно очищенный от



Рис. 9.1. Схема фракционирования жидкого воздуха

микрочастиц пыли, а также от углекислого газа и водяных паров. На верхних тарелках собирается более летучая фракция, состоящая из неона и гелия, из которой абсорбцией на угле при –203 °С выделяют неон. Абсорбционный метод основан на зависимости абсорбционных свойств газа от его молекулярной массы: чем она выше, тем лучше газ абсорбируется углем. Поскольку температура кипения аргона (–186 °С) лежит между температурами кипения азота (–196 °С) и кислорода (–183 °С), аргон (в воздухе его содержится больше, чем любого другого инертного газа) собирается в виде отдельной фракции. На нижних тарелках конденсируется жидкость, состоящая преимущественно из кислорода с примесью тяжелых инертных газов: криптона ($t_{кип}$ = –153 °С) и ксенона ($t_{кип}$ = –108 °С). Ее выдерживают при температуре –183 °С — температуре кипения кислорода, тем самым разделяя на газовую фракцию (кислород) и жидкую (смесь криптона и ксенона). Жидкую фракцию делят путем повторной перегонки при температуре –153 °С.

9.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Все инертные газы (табл. 9.2) не имеют цвета, вкуса и запаха, обладают низкими температурами плавления и кипения. Их молекулы одноатомные и взаимодействуют друг с другом лишь за счет слабых лондоновских сил, возрастающих с ростом атомного радиуса. В том же ряду увеличивается и растворимость в воде. Так, если гелий — один из самых малорастворимых в воде газов, то растворимость радона при тех же условиях в несколько раз выше растворимости кислорода. Аргон, криптон и ксенон образуют клатраты на основе воды и гидрохинона, например $Xe \cdot 3C_6H_4(OH)_2$, в которых атомы инертного газа расположены в полостях структуры вещества-«хозяина». Меньшие по размерам атомы гелия и аргона не способны удерживаться в полостях.

Таблица 9.2

Свойства простых веществ

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Стандартная энтальпия испарения, кДж/моль (20°С)	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,10
$t_{пл}$, °С	–272,2*	–248,6	–189,4	–157,4	–111,8	–71,0
$t_{кип}$, °С	–268,9	–246,1	–185,9	–153,4	–108,2	–62,0
Содержание в воздухе, %	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,934	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-18}$
Масса газа в атмосфере Земли, т	$3,71 \cdot 10^{9}$	$6,48 \cdot 10^{10}$	$6,59 \cdot 10^{13}$	$1,69 \cdot 10^{10}$	$2,02 \cdot 10^{9}$	$\sim 10^{-6}$
Растворимость в воде при 20 °С, мл/л	8,6	10,5	33,6	59,4	108,1	230,0

* Под давлением (гелий — единственное вещество, не существующее в твердом состоянии при атмосферном давлении).

9.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ФТОРИДЫ КСЕНОНА

Истинные химические соединения получены лишь для криптона, ксенона и радона*. Лучше всего изучена химия ксенона, так как соединения криптона крайне неустойчивы, а радон радиоактивен.

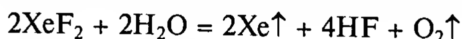
Взаимодействие ксенона со фтором приводит к образованию смеси фторидов, в которой в зависимости от условий проведения реакции преобладает ди-, тетра- или гексафторид (рис. 9.2). Удобным методом синтеза дифторида, позволяющим избежать прямого фторирования, является окисление ксенона фторидом серебра(II) в присутствии кислоты Льюиса:



$$2AgF_2 + 2BF_3 + Xe = XeF_2 + 2AgBF_4$$

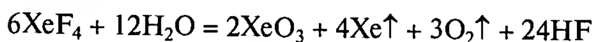
Взаимодействие ксенона с гексафторидом платины, позволившее Бартлетту в 1962 г. открыть соединения инертных газов, недавно вновь привлекло внимание ученого. Бартлетт доказал**, что горчично-желтое вещество, образующееся при взаимодействии ксенона и гексафторида платины в соотношении 1:1, представляет собой полимер $(XeF)_n^{n+}(PtF_5)_n^{n-}$, при нагревании превращающийся в оранжево-красные кристаллы $XeF^+Pt_2F_{11}^-$.

Фториды ксенона представляют собой бесцветные летучие кристаллические вещества, легко гидролизующиеся (табл. 9.3). Дифторид ксенона образует неустойчивые растворы, которые в течение нескольких часов разлагаются:

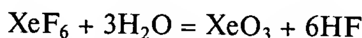


$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$$

Тетра- и гексафторид ксенона гораздо более чувствительны к влаге воздуха — при попадании в воду они мгновенно гидролизуются с образованием оксида XeO_3***:

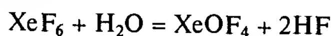


$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 4Xe\uparrow + 3O_2\uparrow + 24HF$$



$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

В присутствии следовых количеств воды образуются оксофториды ксенона: $XeOF_4$ — бесцветная летучая жидкость и XeO_2F_2 — бесцветные летучие кристаллы:



$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$



$$XeO_3 + XeOF_4 = 2XeO_2F_2$$

С высоким выходом оксофториды получают по реакции XeF_6 с $NaNO_3$.

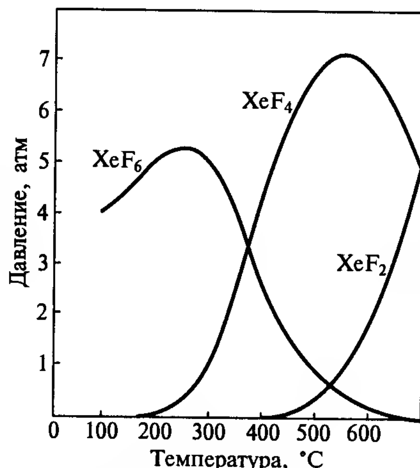


Рис. 9.2. Зависимость равновесного давления ди-, тетра- и гексафторида ксенона от температуры

Фториды ксенона имеют молекулярное строение (рис. 9.3). Строение их молекул может быть предсказано при помощи модели Гиллеспи. Согласно модели XeF_2 — линей-

* При температурах, близких к абсолютному нулю, зафиксировано ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомом Ar и некоторыми молекулами (HF, HCl).

** *Graham L., Graudejus O., Jha N. K., Bartlett N.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 197. P. 321.

*** *Huston J. L.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 685.

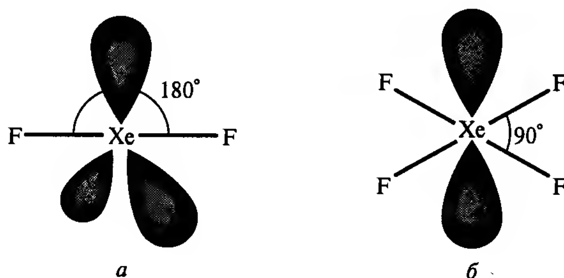
Свойства фторидов ксенона

Свойство	XeF_2	XeF_4	XeF_6
$t_{пл}$, °C	129	117	50
ΔH°_f, кДж/моль	–176	–251	–338
d(Xe—F), нм	0,200	0,195	0,184 [1] 0,223 (мостиковый)

*[1] В тетрамере $(XeF_6)_4$.

ная молекула с тремя неподеленными электронными парами, лежащими в экваториальной плоскости (тип AB_2E_3); XeF_4 имеет форму квадрата с двумя неподеленными парами (тип AB_4E_2), а XeF_6 — искаженного октаэдра с одной неподеленной парой электронов (тип AB_6E). Свободные молекулы XeF_6 известны в паре, а также в расплаве, где они находятся в равновесии с тетрамерами $[XeF_6]_4$*. Доказано, что в газовой фазе молекула XeF_6 содержит неподеленную электронную пару, которая проходит через центр одной из граней октаэдра. Особенностью этой частицы является непрерывная и быстрая перестройка структуры в результате миграции электронной пары по различным граням октаэдра через промежуточное состояние, в котором пара находится в центре одного из ребер. Твердый гексафторид — полимер, состоящий из фрагментов XeF_5 и атомов фтора, связывающих их друг с другом (рис. 9.4).

Некоторые авторы рассматривают образование связи Xe—F как результат распаривания *p*-электронов ксенона за счет их перехода на вакантный 5*d*-под-



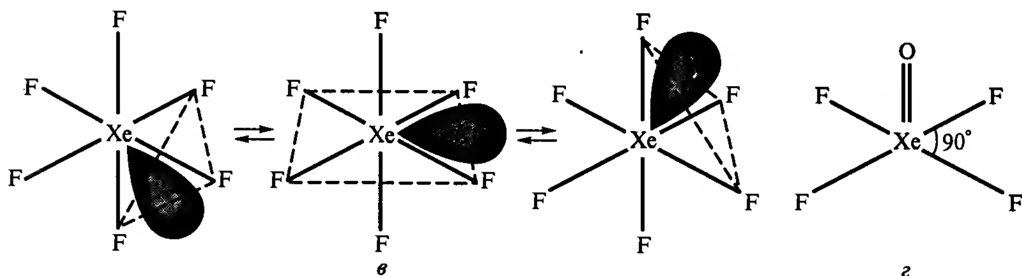


Рис. 9.3. Строение молекул XeF_2 (*а*), XeF_4 (*б*), XeF_6 (динамическая модель с мигрирующей электронной парой) (*в*), $XeOF_4$ (*г*)

* *Burbank R. D., Jones G. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 43.

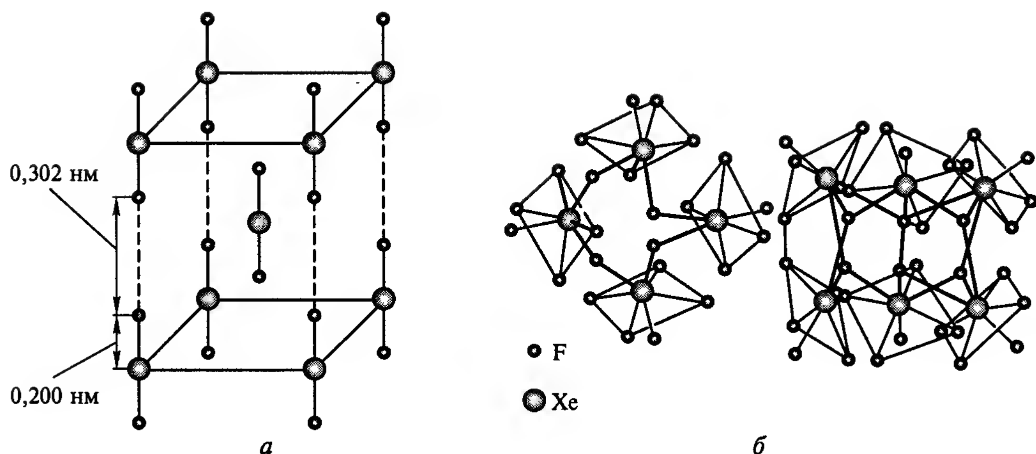


Рис. 9.4. Строение:
а — кристаллов XeF_2; *б* — тетрамеров и гексамеров в структуре XeF_6

уровень. Это неверно, так как затрачиваемая на это энергия (>1000 кДж/моль) не может быть компенсирована при образовании одинарных связей (E(Xe—F) = = 130 кДж/моль). Метод молекулярных орбиталей описывает образование фторидов ксенона с позиций трехцентровых четырехэлектронных связей. Например, в образовании молекулы XeF_2 участвуют p_x-орбитали атома ксенона и двух атомов фтора (рис. 9.5). Их взаимодействие приводит к возникновению трех молекулярных σ-орбиталей: связывающей, несвязывающей и разрыхляющей, первые две из которых заполнены электронами. Порядок связи, таким образом, оказывается равным единице, что согласуется со спектральными данными. Соединения, содержащие трехцентровые четырехэлектронные связи, называют *гипервалентными*.

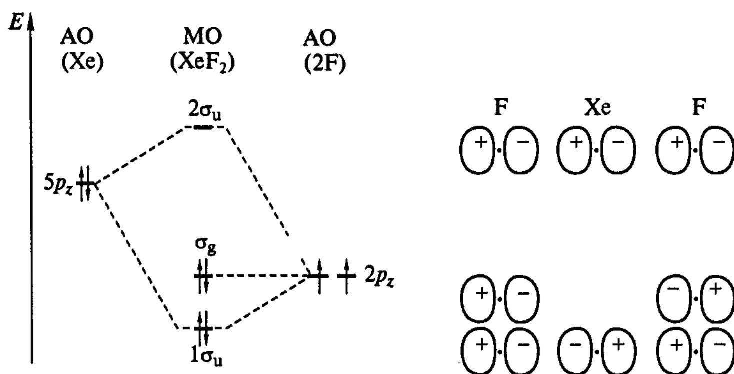
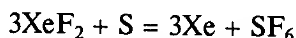


Рис. 9.5. Схема молекулярных орбиталей молекулы XeF_2. Справа показаны комбинации атомных орбиталей, участвующих в формировании каждой из молекулярных орбиталей молекулы

Фториды ксенона являются сильными окислителями. Они превращают броматы в перброматы, иодаты в периодаты, серу в гексафторид, соли марганца(II) в перманганаты:

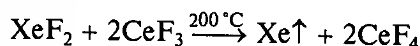


$$3XeF_2 + S = 3Xe + SF_6$$



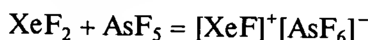
$$5XeF_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 16KOH = 2KMnO_4 + 10KF + 4KNO_3 + 8H_2O + 5Xe$$

На этом основано использование фторидов ксенона в синтезе высших фторидов переходных металлов*:



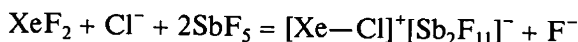
$$XeF_2 + 2CeF_3 \xrightarrow{200\,^\circ C} Xe\uparrow + 2CeF_4$$

Другим важным свойством фторидов ксенона является их способность выступать как донорами, так и акцепторами фторид-ионов. Донорные свойства убывают в ряду $XeF_2 > XeF_6 > XeF_4$. С PF_5, AsF_5, SbF_5, PtF_5 и другими типичными кислотами Льюиса наиболее легко взаимодействует дифторид ксенона, образуя соли $[XeF]^+[MF_6]^-$, $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$:

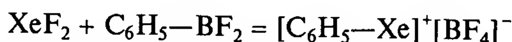


$$XeF_2 + AsF_5 = [XeF]^+[AsF_6]^-$$

В некоторых случаях возможно замещение фтора в $[XeF]^+$ на атом азота, хлора** или углерода:



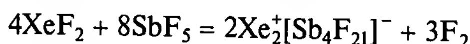
$$XeF_2 + Cl^- + 2SbF_5 = [Xe{-}Cl]^+[Sb_2F_{11}]^- + F^-$$



$$XeF_2 + C_6H_5{-}BF_2 = [C_6H_5{-}Xe]^+[BF_4]^-$$

Таким способом получают и другие ксенонорганические соединения. Реакции, подобные последней, протекают благодаря большому энергетическому выигрышу при образовании связи B—F.

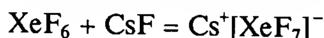
Взаимодействием XeF_2 с избытком пентафторида сурьмы при давлении 3 атм удалось получить темно-зеленые кристаллы, содержащие парамагнитный катион диксенона Xe_2^+:



$$4XeF_2 + 8SbF_5 = 2Xe_2^+[Sb_4F_{21}]^- + 3F_2$$

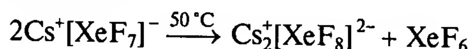
Расстояние Xe—Xe в катионе составляет 0,309 нм, что свидетельствует лишь об очень слабом взаимодействии***.

Акцепторные свойства убывают в ряду $XeF_6 > XeF_4 > XeF_2$. Они наиболее характерны для гексафторида ксенона, который легко вступает в реакции с фторидами тяжелых щелочных металлов (рубидия и цезия):



$$XeF_6 + CsF = Cs^+[XeF_7]^-$$

Реакцию проводят в среде пентафторида бора, являющегося сильнодонорным растворителем. Образующийся гептафтороксенат(VI) выделяется при охлаждении в виде желтых кристаллов. При нагревании он превращается в октафтороксенат, устойчивый до 430 °С:



$$2Cs^+[XeF_7]^- \xrightarrow{50\,^\circ C} Cs_2^+[XeF_8]^{2-} + XeF_6$$

---

* *Киселев Ю.М.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 83.

** *Seidel S., Seppelt K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 4225.

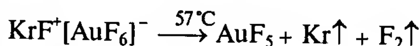
*** *Drews T., Seppelt K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. P. 273.

Химия криптона. Для криптона известны лишь соединения со фтором в степени окисления +2. Фторид KrF_2 образуется из простых веществ при температуре жидкого азота. Его обычно получают, пропуская электрический разряд через смесь криптона с фтором, в реакторе, охлаждаемом жидким азотом (рис. 9.6). В разряде электроны атомов криптона переходят в возбужденное состояние и приобретают способность вступать в реакцию с фтором. Кристаллы дифторида криптона оседают на стенках реактора. В стандартных условиях они медленно разлагаются на фтор и криптон. По строению и свойствам KrF_2 напоминает дифторид ксенона, являясь по сравнению с ним еще более сильным окислителем. KrF_2 окисляет трифторид золота до пентафторида, пентафторид хлора до иона $[ClF_6]^+$, превращает металлическое золото в золото(V):



$$7KrF_2 + 2Au = 2KrF^+[AuF_6]^- + 5Kr\uparrow$$

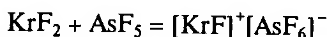
При нагревании комплексная соль разлагается на фтор, ксенон и пентафторид золота:



$$KrF^+[AuF_6]^- \xrightarrow{57\,^\circ C} AuF_5 + Kr\uparrow + F_2\uparrow$$

Интересно, что свободный фтор в отличие от дифторида криптона не способен окислить золото до AuF_5.

Подобно XeF_2 для KrF_2 характерны донорные свойства:



$$KrF_2 + AsF_5 = [KrF]^+[AsF_6]^-$$

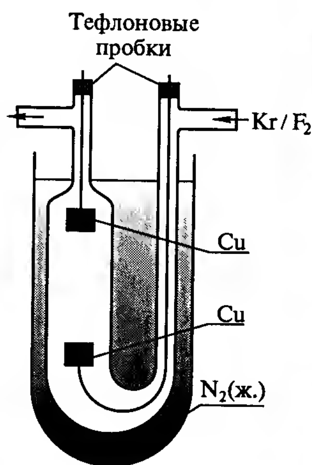


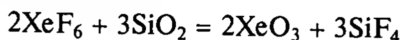
Рис. 9.6. Реактор для синтеза KrF_2

На сегодняшний день это самое устойчивое соединение ксенона.

Существование устойчивого иона $[XeF_8]^{2-}$ позволяет предположить возможность синтеза октафторида ксенона. Однако все попытки его получения до настоящего времени успехом не увенчались.

9.5. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА

Кислородные соединения известны лишь для ксенона. Ксенон образует два оксида: XeO_3 и XeO_4, оба чрезвычайно неустойчивы и легко взрываются от малейшего сотрясения (рис. 9.7). Оксид XeO_3 образуется при гидролизе тетра- и гексафторидов или при действии гексафторида на оксид кремния:



$$2XeF_6 + 3SiO_2 = 2XeO_3 + 3SiF_4$$

В свободном виде он представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Его водные растворы не изменяют окраски индикаторов, хотя в присутствии щелочи образуются соли ксеноновой кислоты H_2XeO_4 — ксенаты.

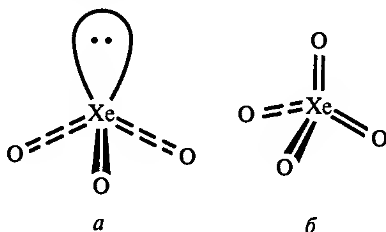


Рис. 9.7. Строение молекул XeO_3 (*а*) и XeO_4 (*б*)

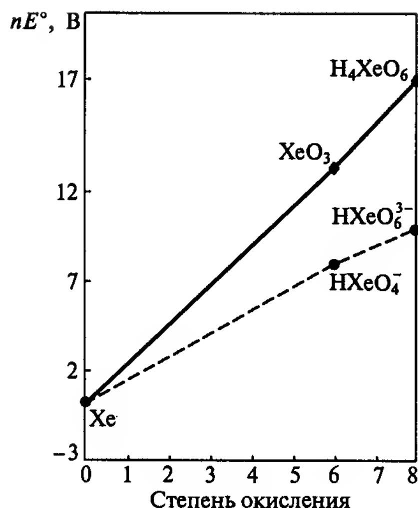
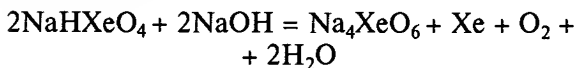


Рис. 9.8. Диаграмма вольт-эквивалент — степень окисления для ксенона в кислых pH 0 (сплошная линия) и щелочных pH 14 (пунктирная линия) растворах

Удалось выделить лишь кислые ксенаты щелочных металлов состава $MHXeO_4$, которые при добавлении избытка щелочи диспропорционируют:



$$2NaHXeO_4 + 2NaOH = Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Так получают перксенаты — соли перксеноновой кислоты H_4XeO_6. Они содержат ион $[XeO_6]^{4-}$, имеющий октаэдрическое строение. Твердые соли щелочных металлов выдерживают нагревание до 200 °C, а в водных растворах устойчивы лишь в сильнощелочной среде, однако и в этих условиях они сильно гидролизуются. Например, при pH 11—13 преобладает ион $H_3XeO_6^-$, дальнейшее уменьшение pH приводит к восстановлению до ксенатов:



$$2H_3XeO_6^- = 2HXeO_4^- + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Действием на перксенаты 100 %-й серной кислоты получают высший оксид ксенона XeO_4:



$$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + XeO_4\uparrow + 2H_2O$$

Он представляет собой бесцветный газ, самопроизвольно взрывающийся. Чуть более устойчивы его растворы в донорных растворителях (BrF_5, HF), их можно хранить при температуре −33 °C. Молекула XeO_4 представляет собой правильный тетраэдр. Тетраоксид ксенона и перксенаты — одни из самых сильных окислителей (рис. 9.8).

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения реакций гексафторида ксенона с фторидом рубидия, пентафторидом фосфора, водой и раствором поваренной соли. Какие свойства проявляет это соединение в каждом случае?

2. Ион $[Xe_2F_3]^+$ по числу валентных электронов изоэлектронен I_5^-. Выскажите предположения о его строении и геометрии. Свой ответ мотивируйте.

3. В 2000 г. появилось сообщение о получении первого органического соединения ксенона(IV) по реакции $C_6F_5—BF_2$ с тетрафторидом ксенона (−55 °C, CH_2Cl_2). Напишите уравнение реакции, зная, что исходные вещества реагируют в соотношении 1 : 1, а единственным продуктом является тетрафторборат. Предположите, каково геометрическое строение катиона, воспользовавшись моделью Гиллеспи.

4. В присутствии воды дифторид радона гидролизуется аналогично дифториду ксенона. Напишите уравнение реакции.

5. Твердый нитрат натрия реагирует с XeF_6 при 70 °C с образованием оксофторида $XeOF_4$, который, вступая во взаимодействие с избытком $NaNO_3$, дает XeO_2F_2. Побочными продуктами обеих реакций являются NaF и фторид нитроила NO_2F. Напишите уравнения реакций. В каких условиях образуется преимущественно $XeOF_4$, в каких — преимущественно XeO_2F_2? Изобразите строение XeO_2F_2 и NO_2F.

6. Расчеты, выполненные по циклу Борна — Габера*, показывают, что гипотетическая соль $[ArH]^+[F]^-$ имеет энергию на 544 кДж/моль выше, чем смесь Ar + HF, т.е. очень неустойчива и вряд ли может быть получена. Гипотетическое соединение $[ArF]^+[SbF_6]^-$ превосходит по энергии смесь Ar + F_2 + SbF_5 всего на 105 кДж/моль. Назовите другие соли, подобные этой, которые в будущем наиболее вероятно получить и предложите метод их синтеза.

7. Ион IF_2^- изоэлектронен дифториду ксенона. Опишите его строение методом молекулярных орбиталей.

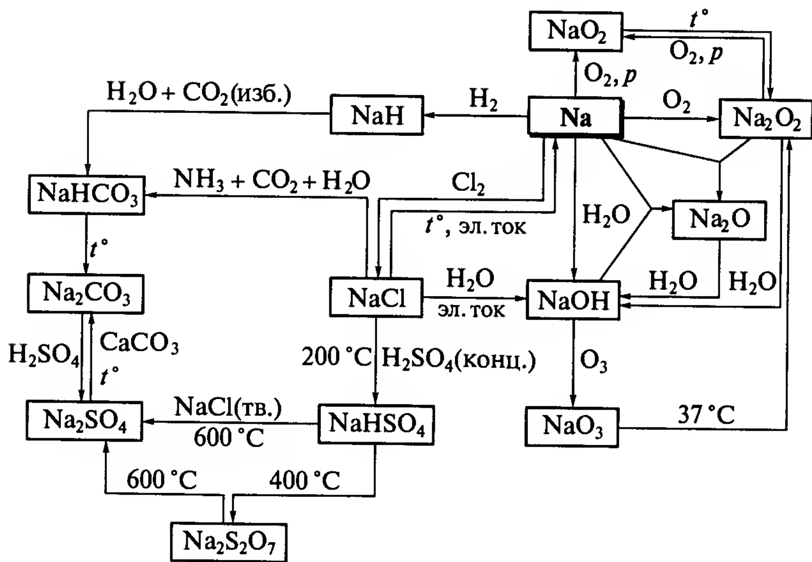
8. Приведите примеры известных вам электрондефицитных; гипервалентных соединений.

---

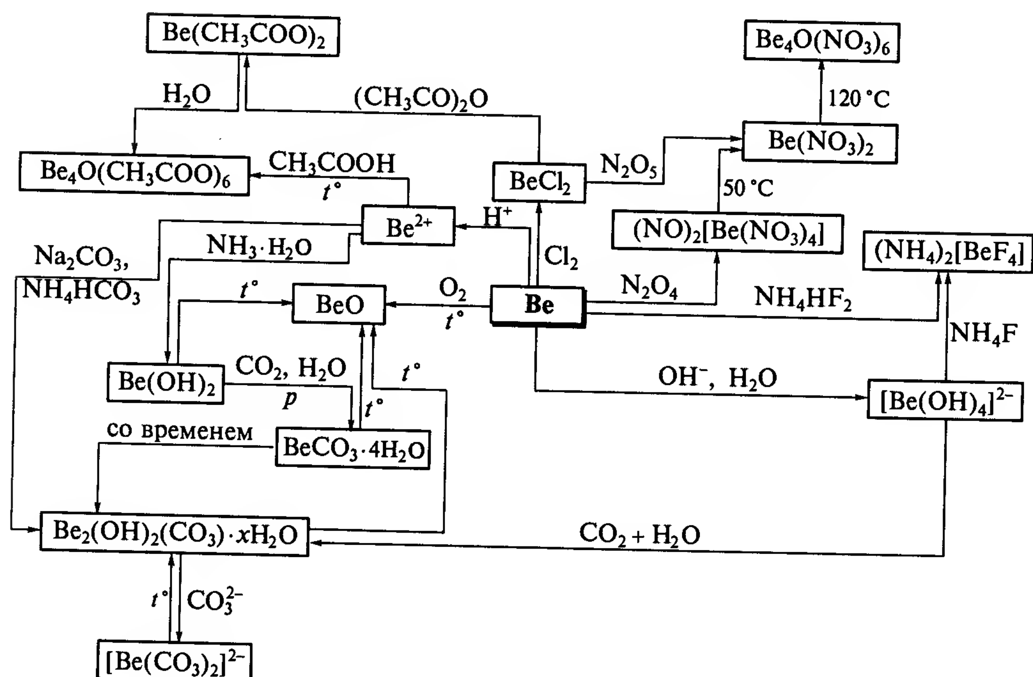
* *Christe K. O.* //Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 1419.

Приложение 1

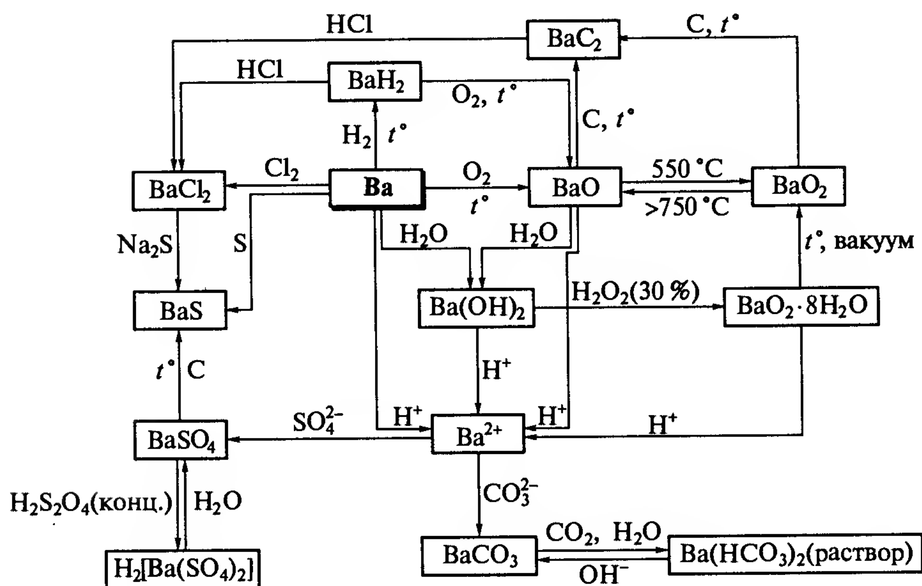
Химические свойства натрия и его соединений



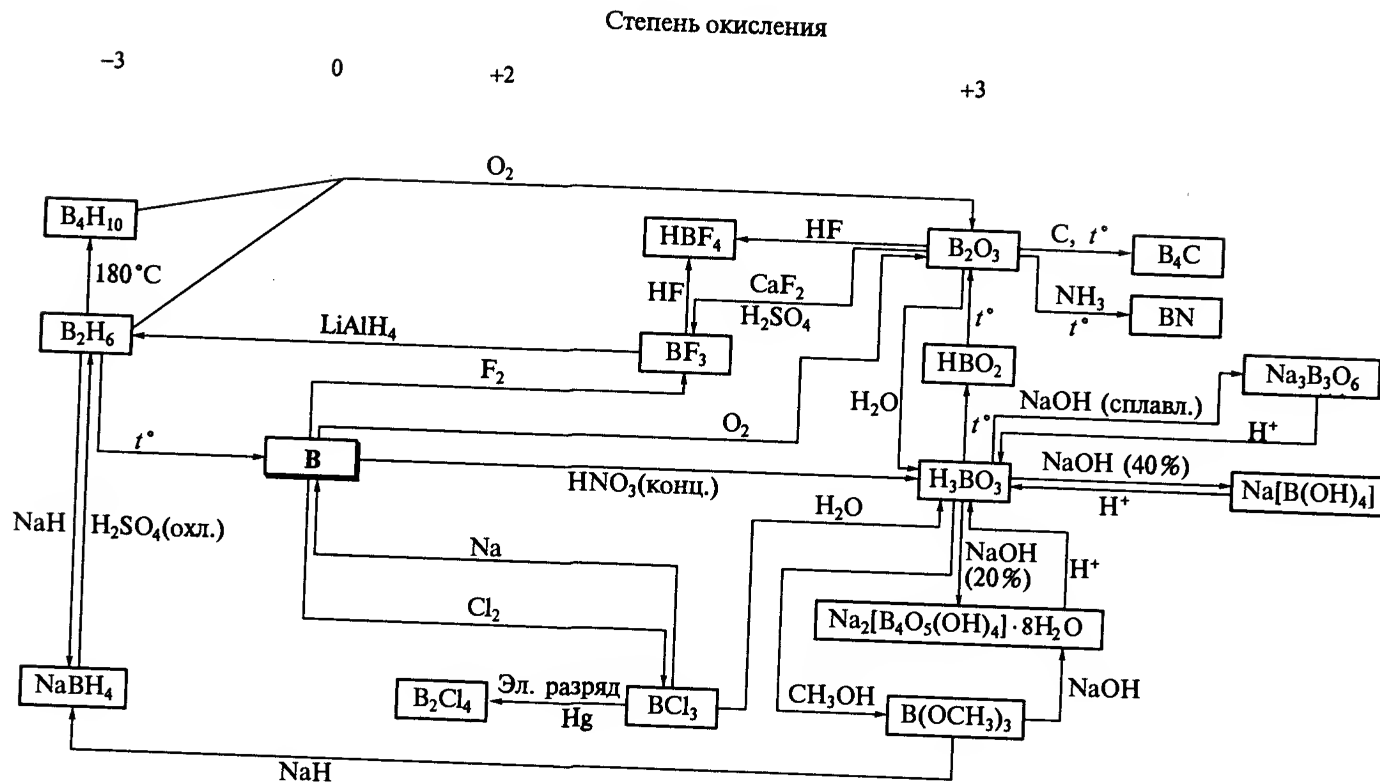
Химические свойства бериллия и его соединений



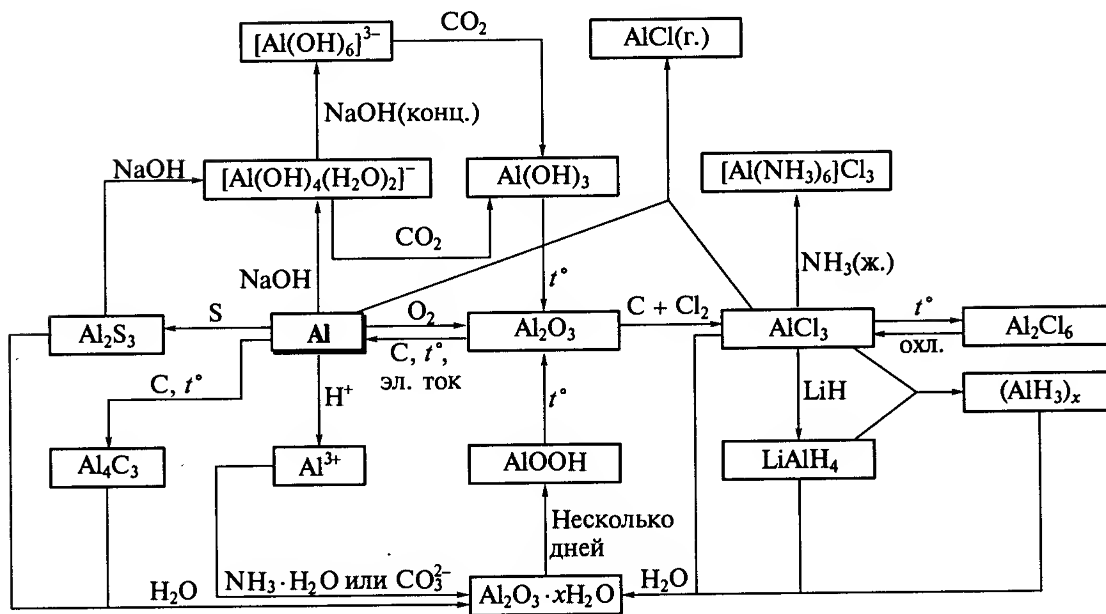
Химические свойства бария и его соединений



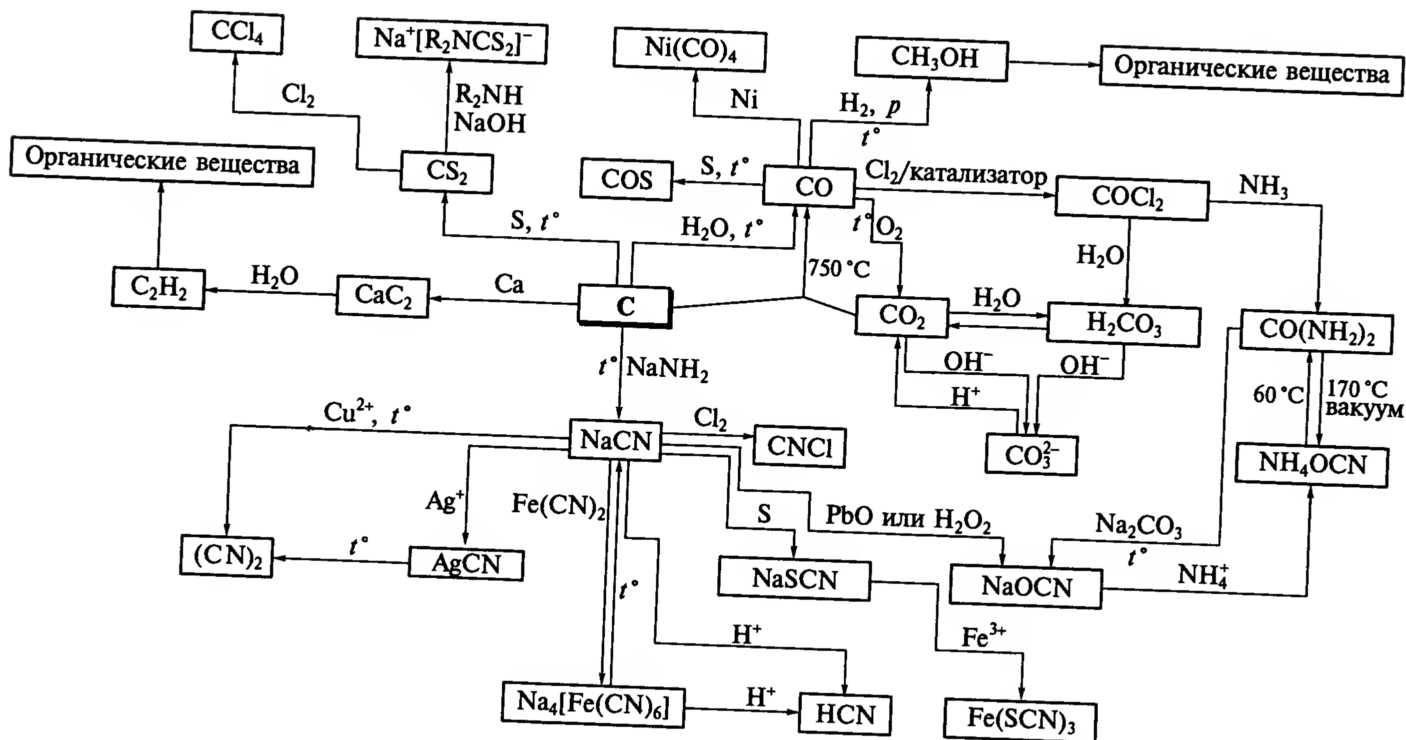
Химические свойства бора и его соединений



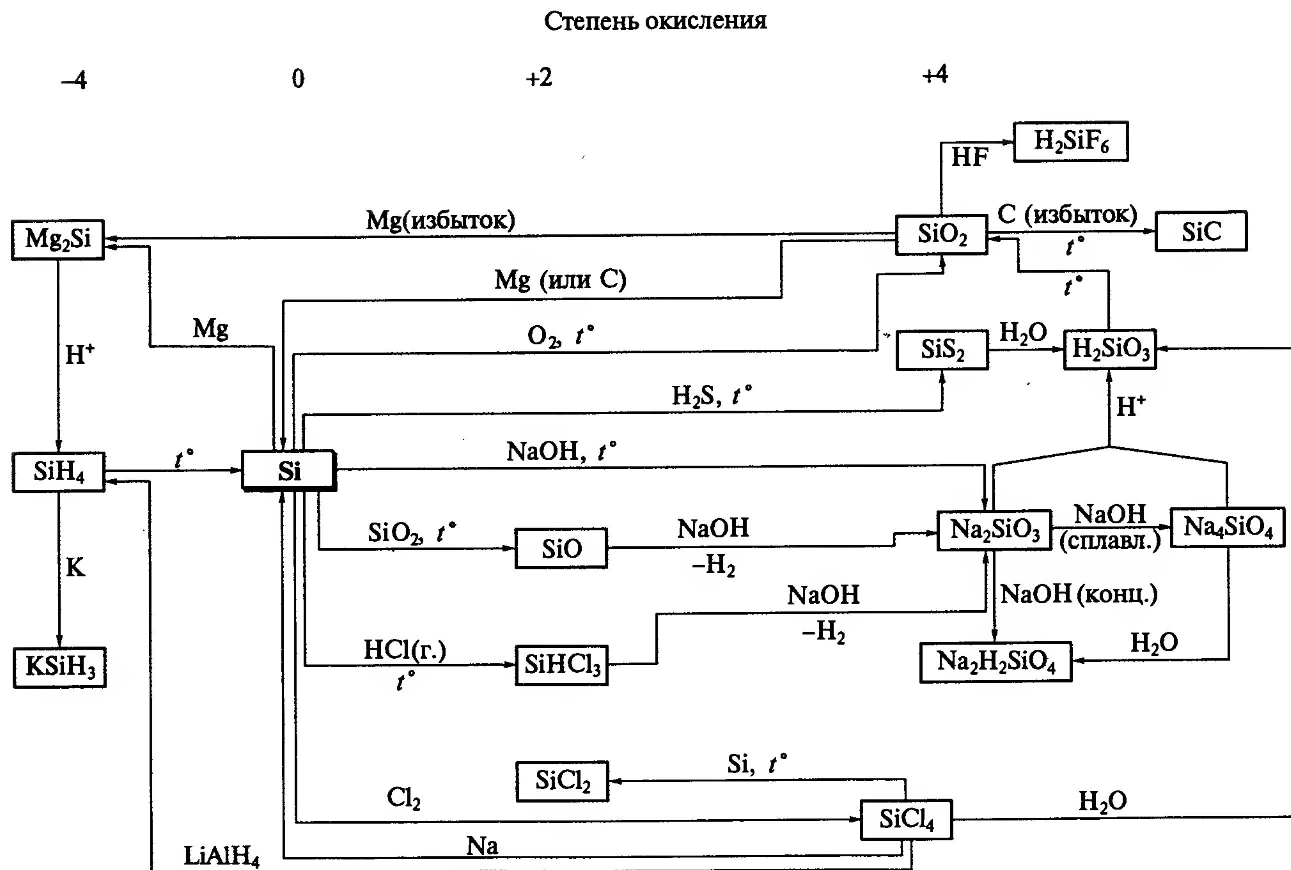
Химические свойства алюминия и его соединений



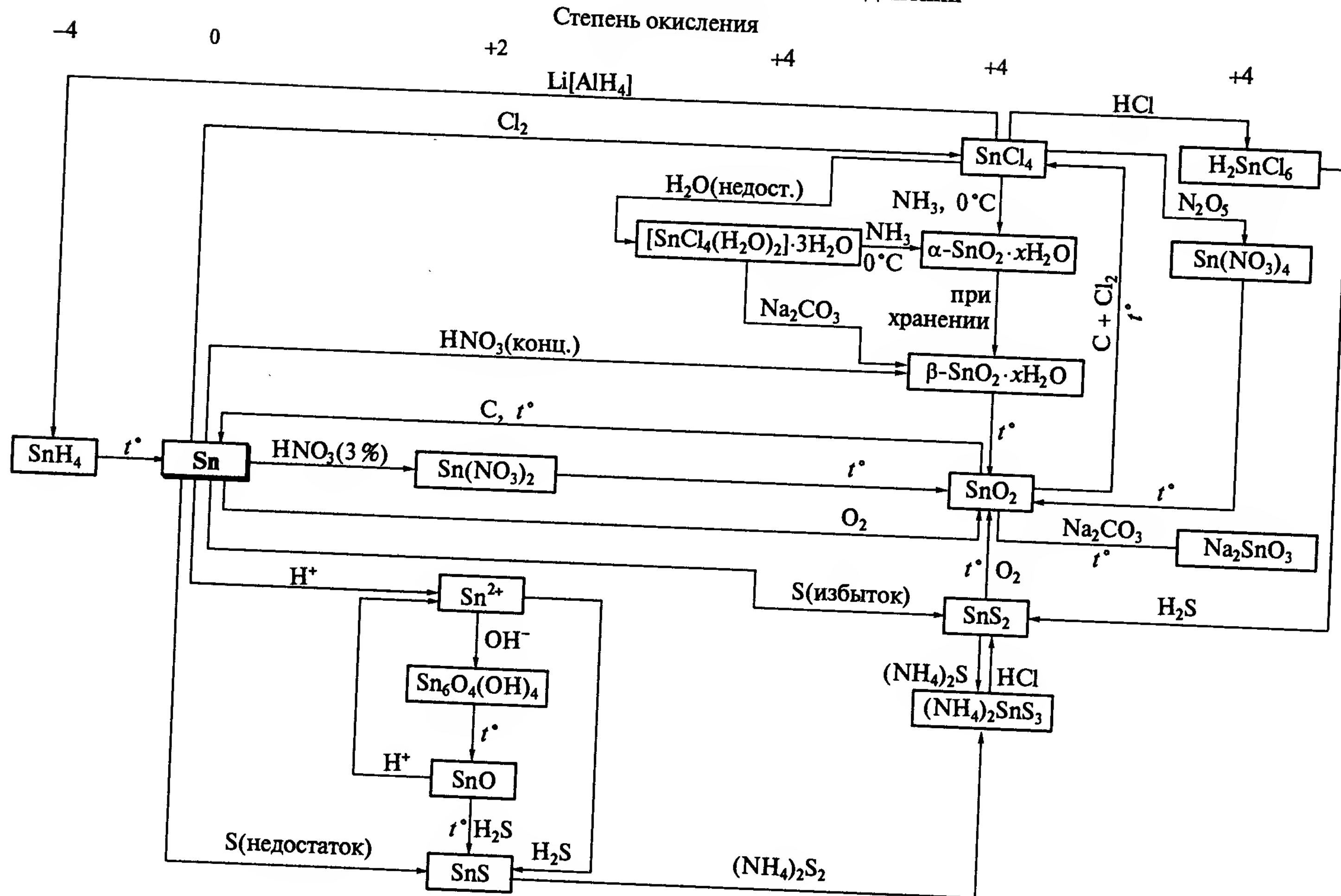
Химические свойства углерода и его соединений



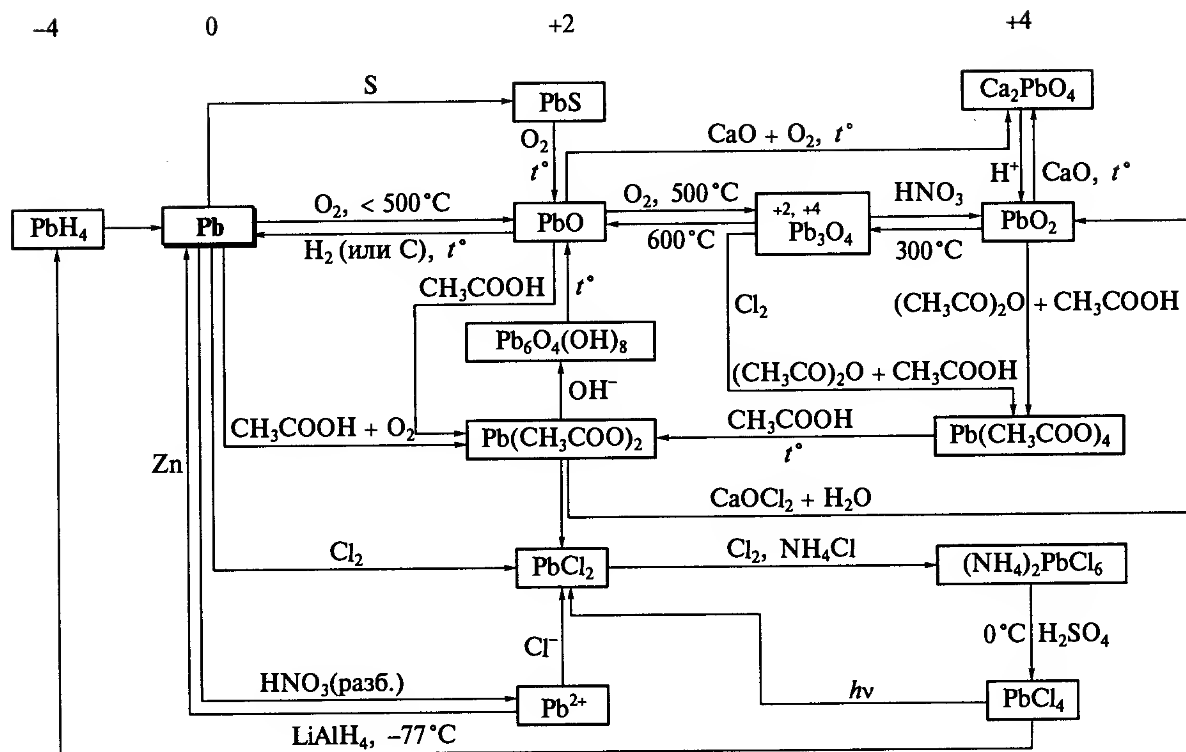
Химические свойства кремния и его соединений



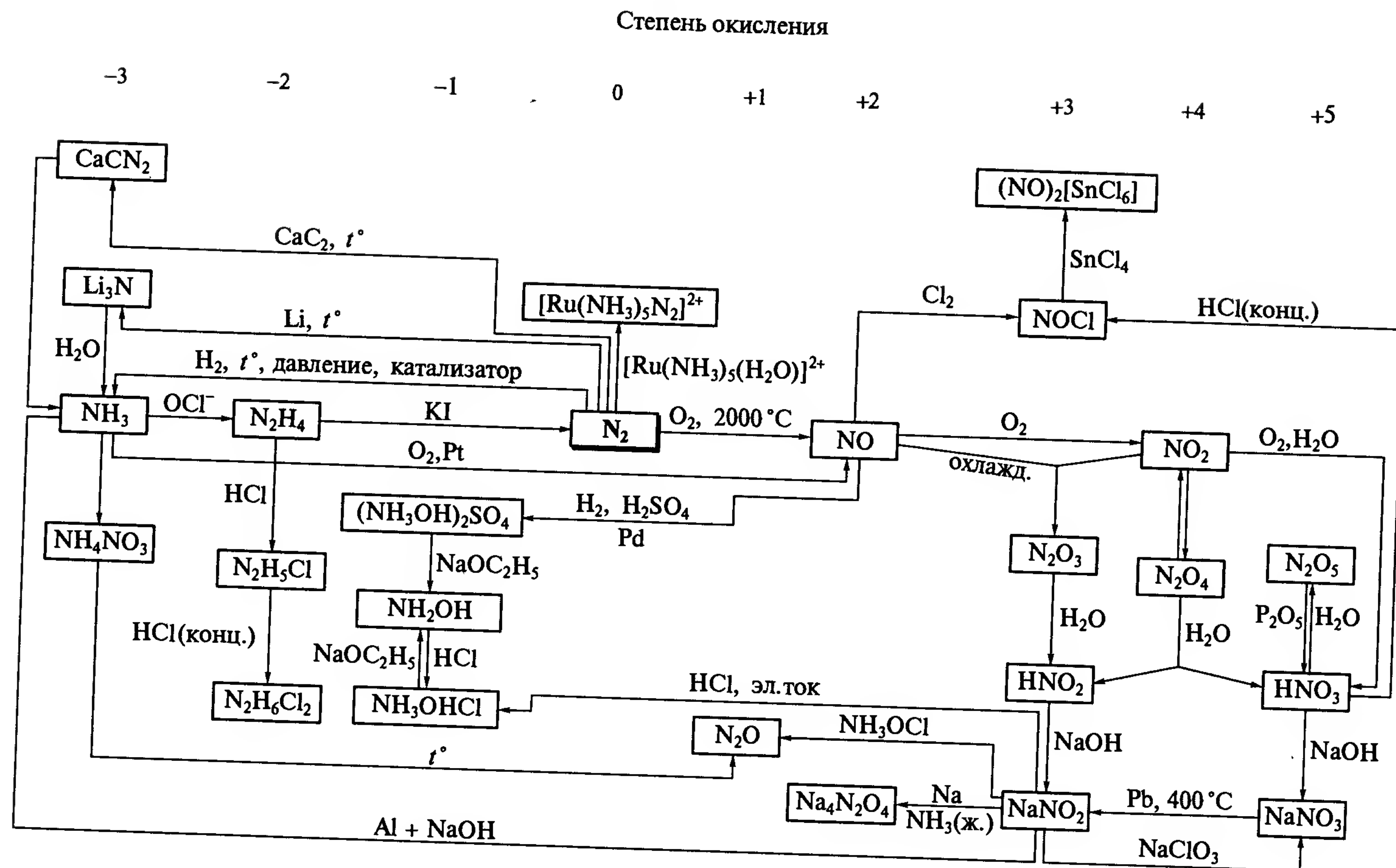
Химические свойства олова и его соединений



Химические свойства свинца и его соединений

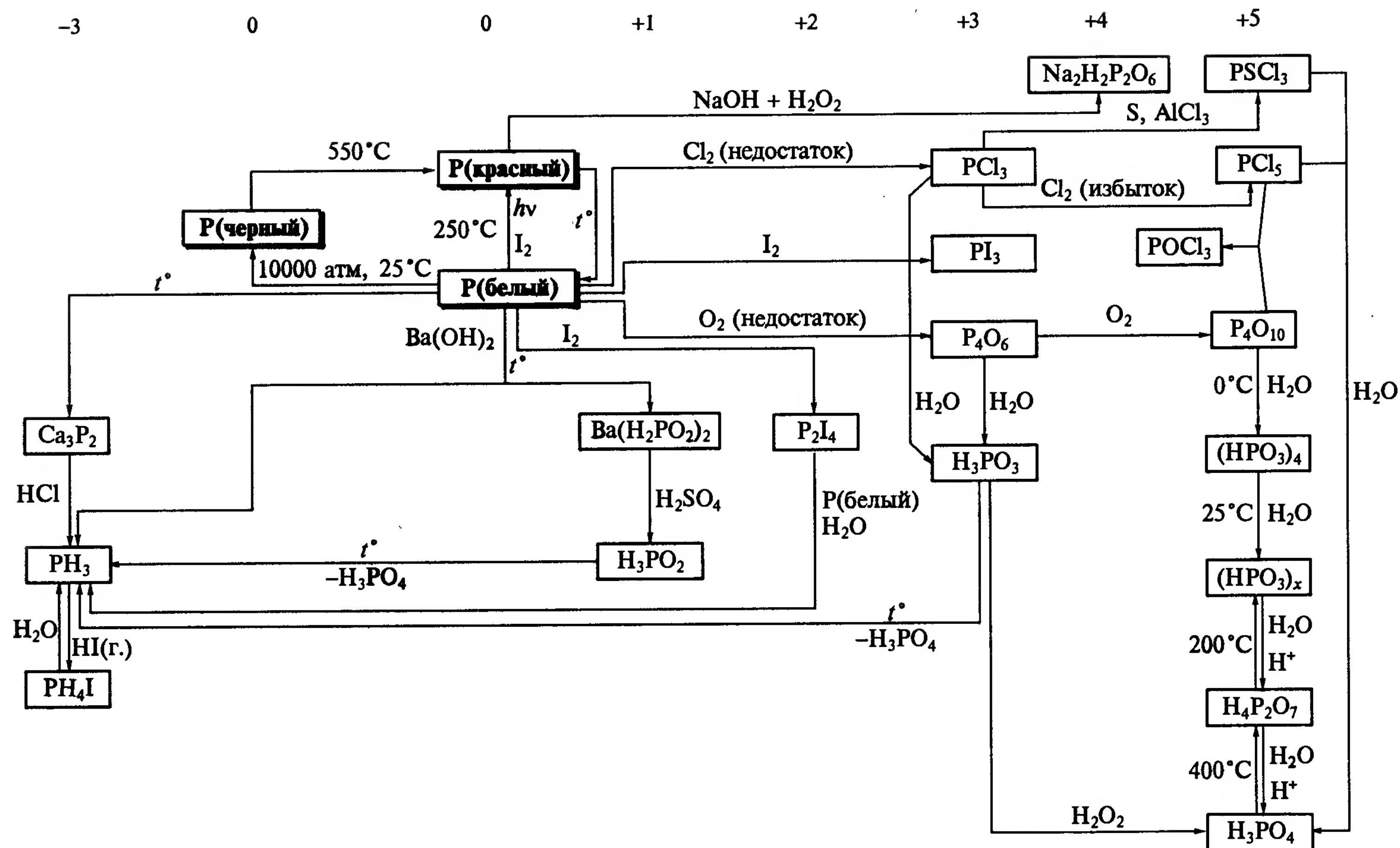


Химические свойства азота и его соединений

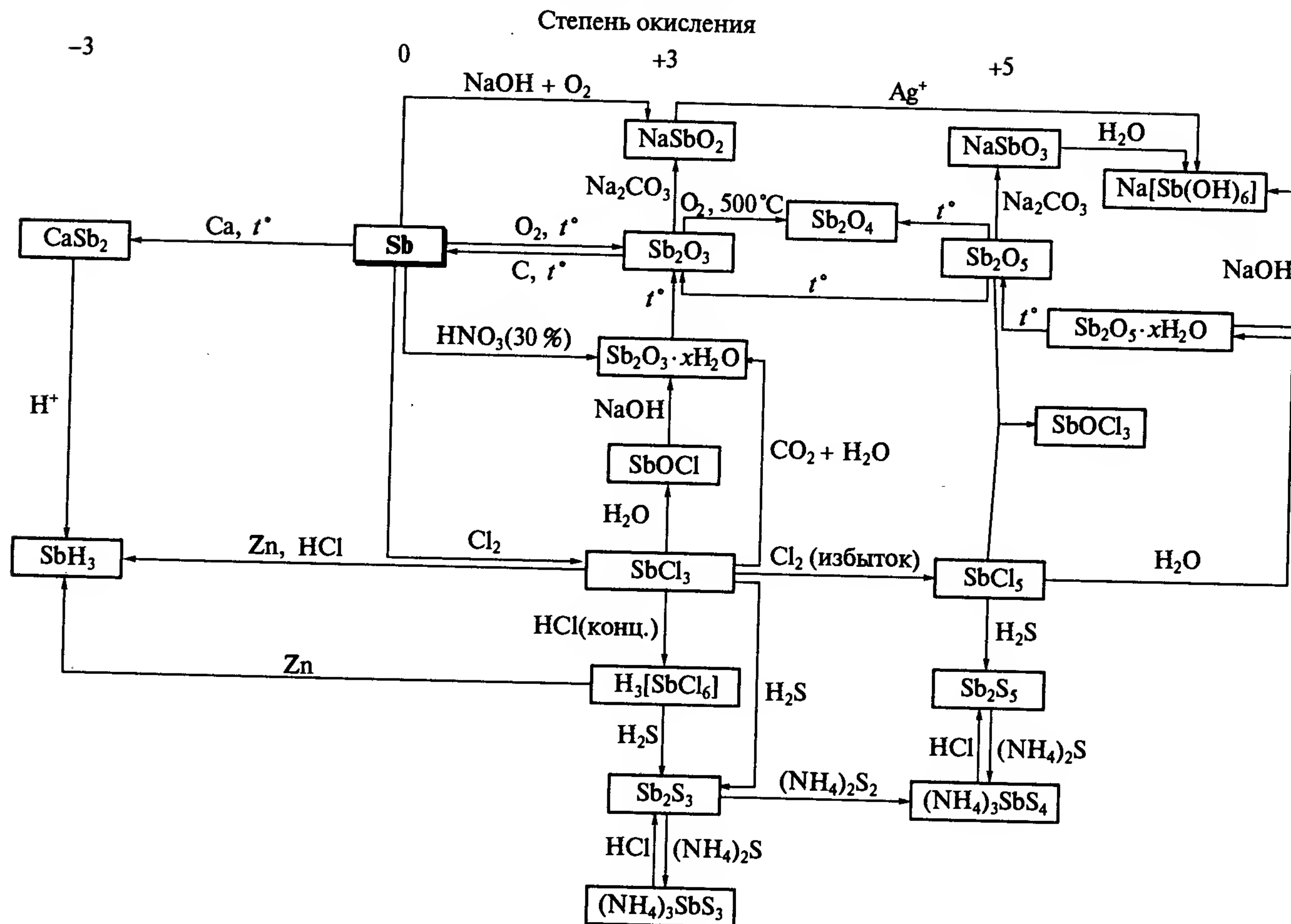


Химические свойства фосфора и его соединений

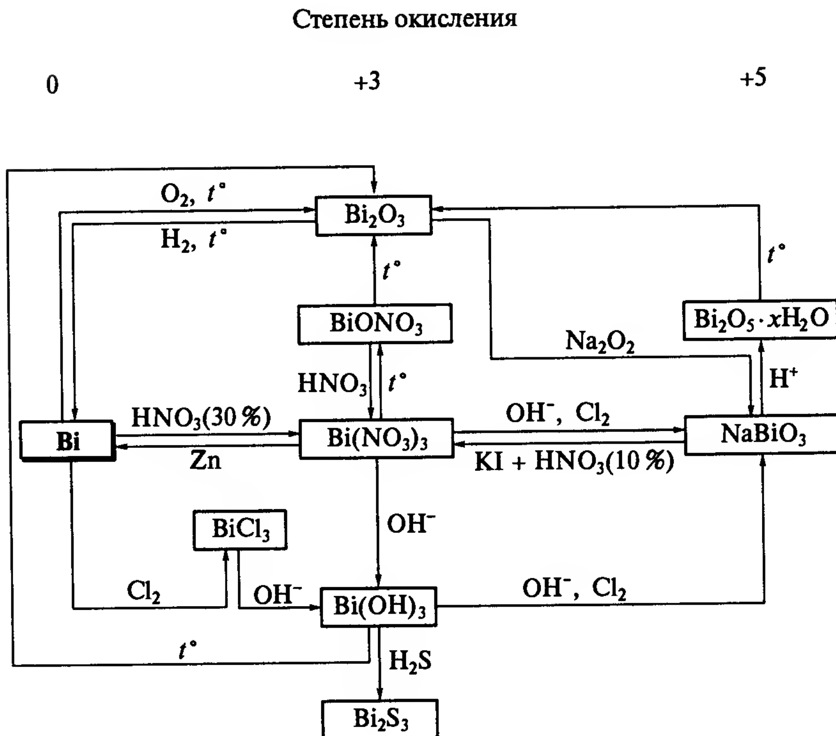
Степень окисления



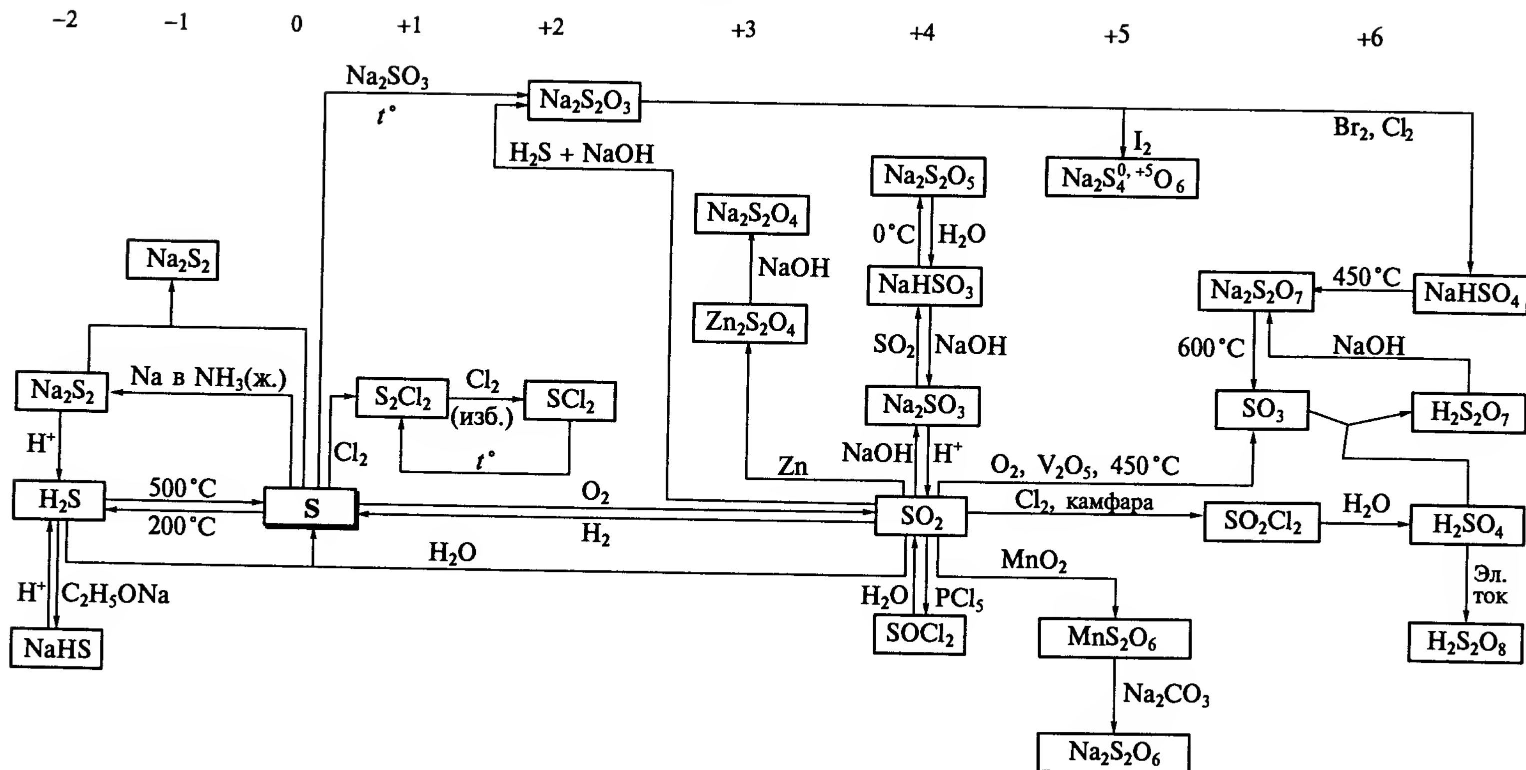
Химические свойства сурьмы и ее соединений



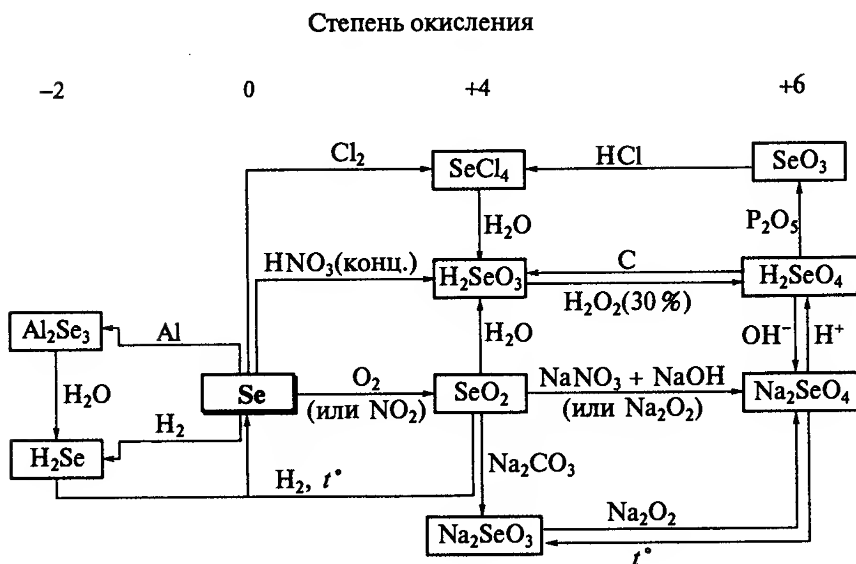
Химические свойства висмута и его соединений



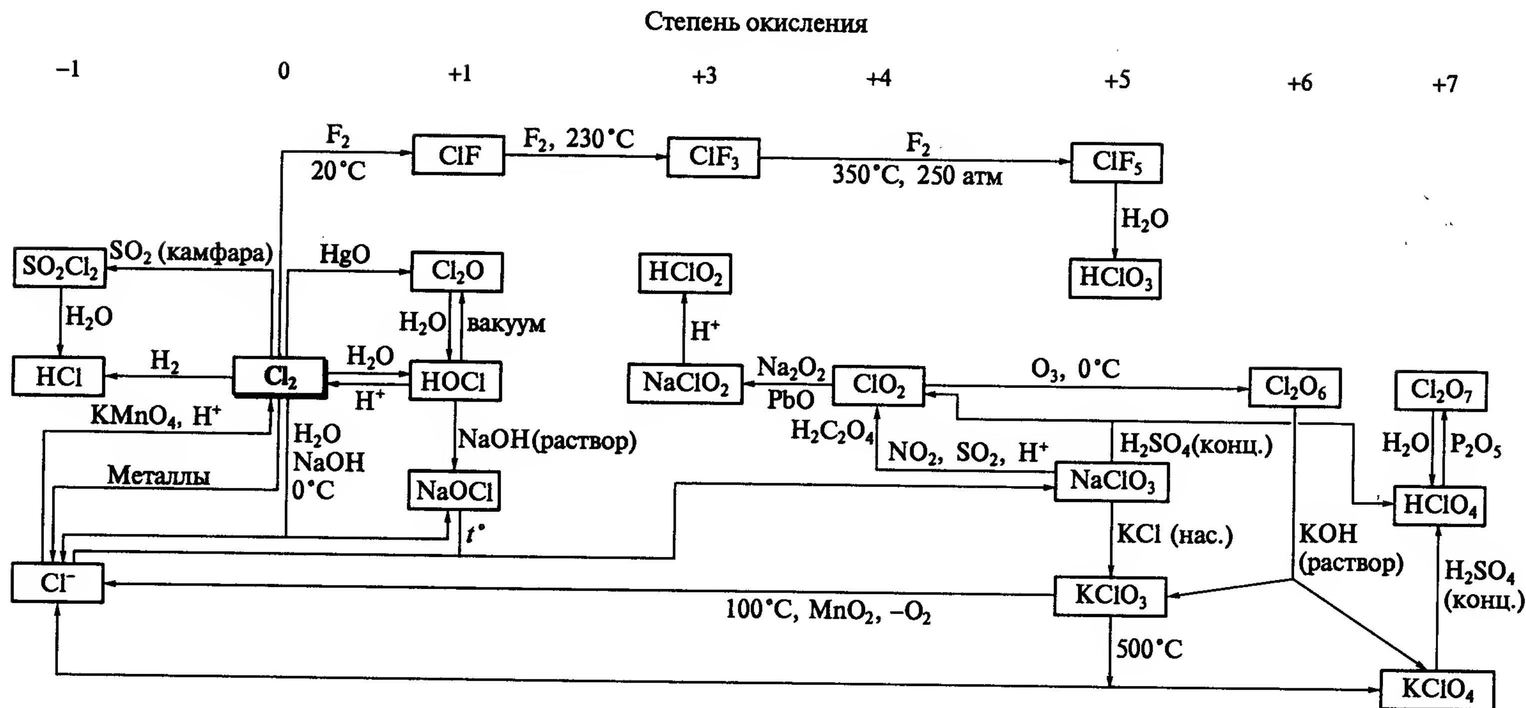
Химические свойства серы и ее соединений



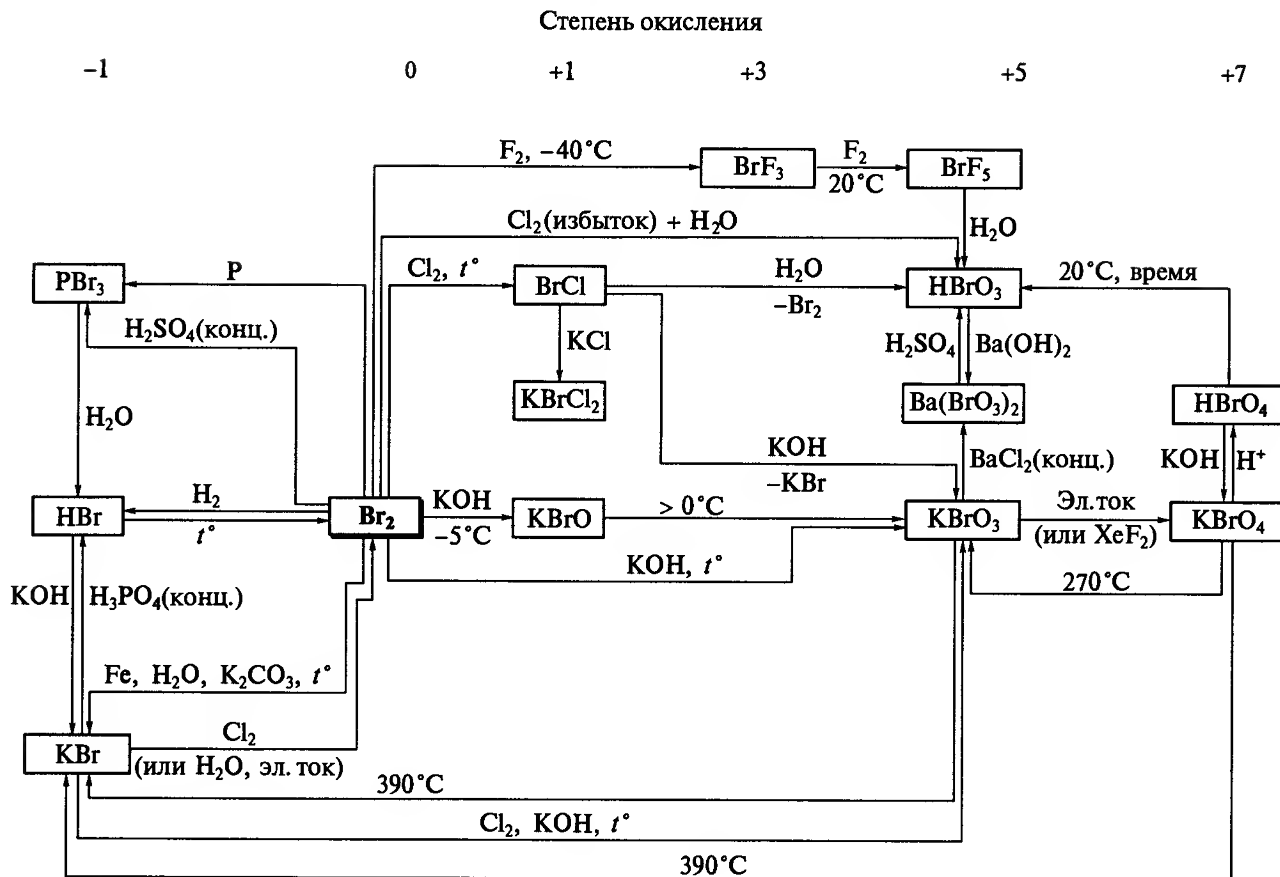
Химические свойства селена и его соединений



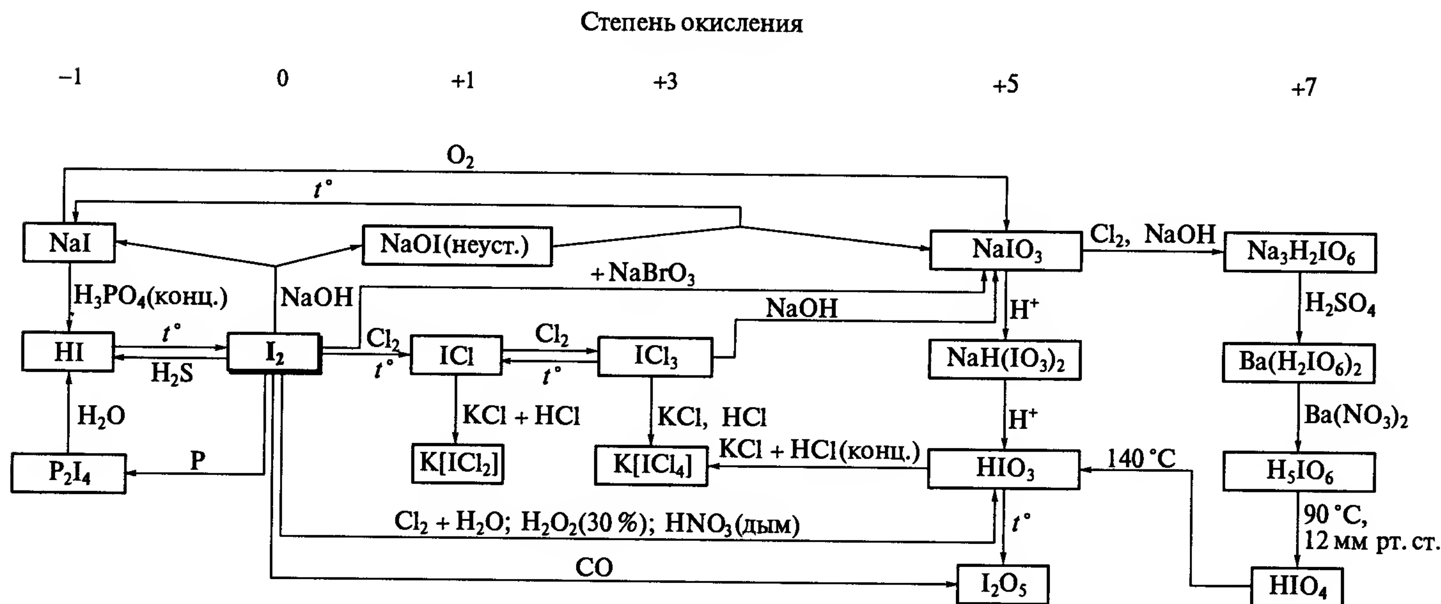
Химические свойства хлора и его соединений



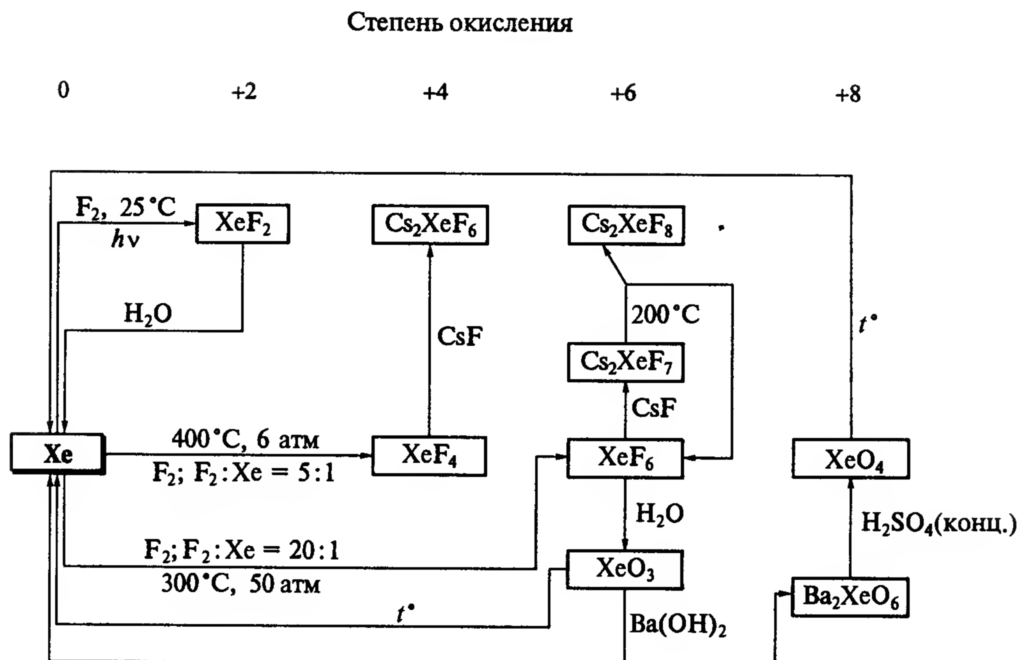
Химические свойства брома и его соединений



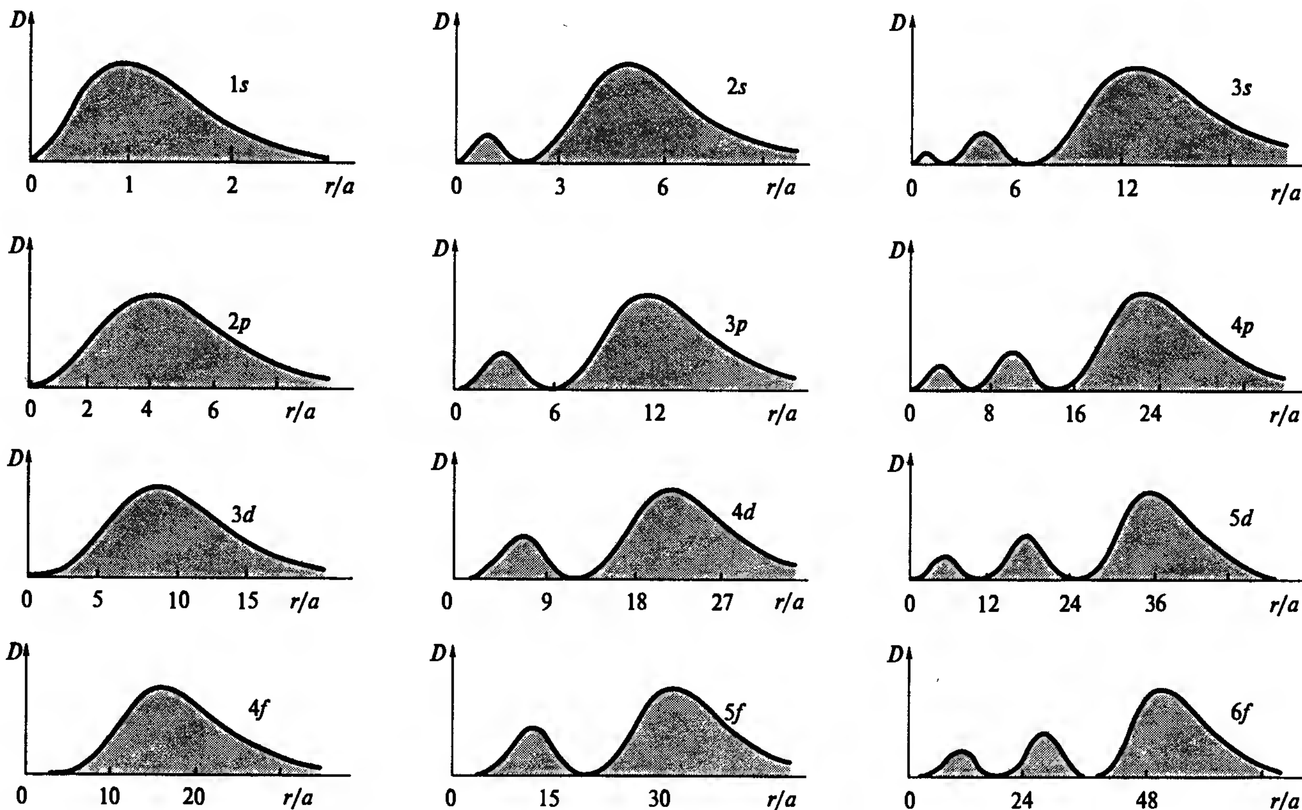
Химические свойства иода и его соединений



Химические свойства ксенона и его соединений

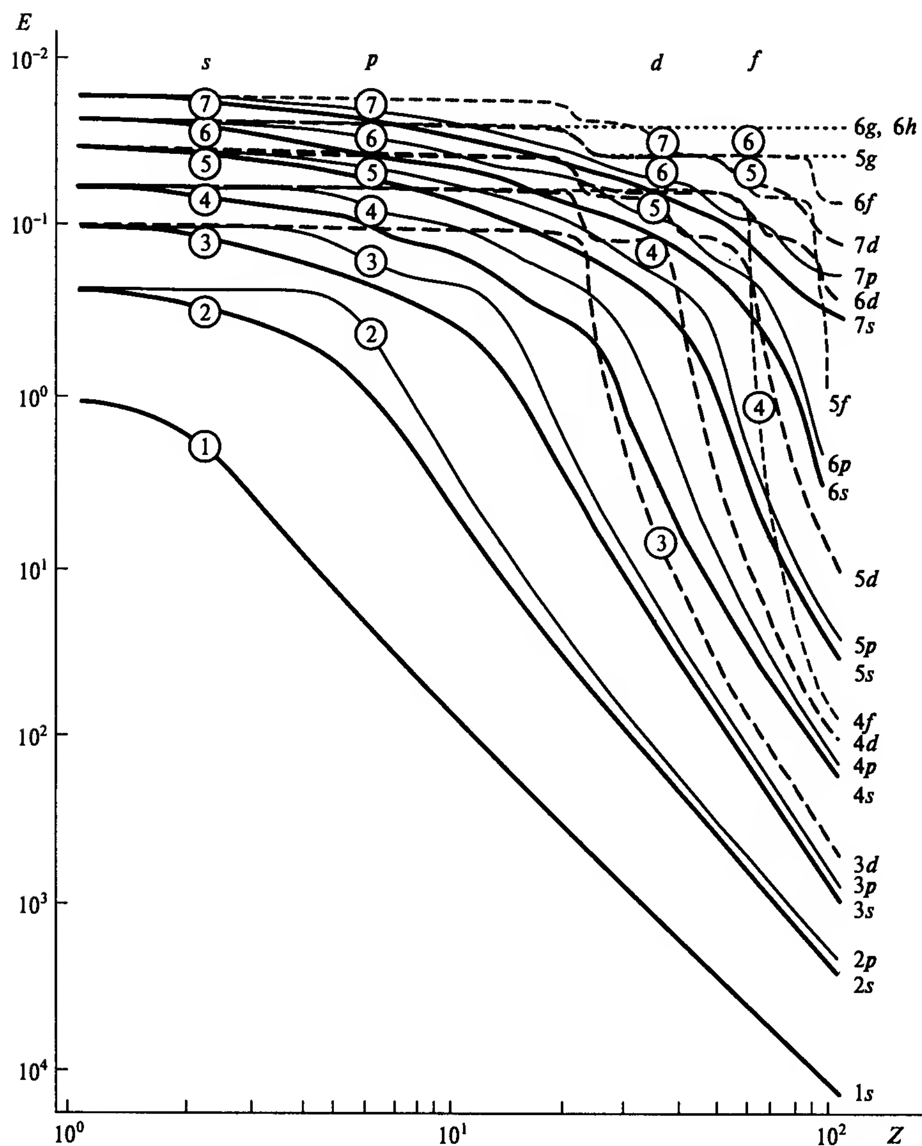


Плотность вероятности нахождения электрона на поверхности сферы радиусом *r* с центром в ядре*

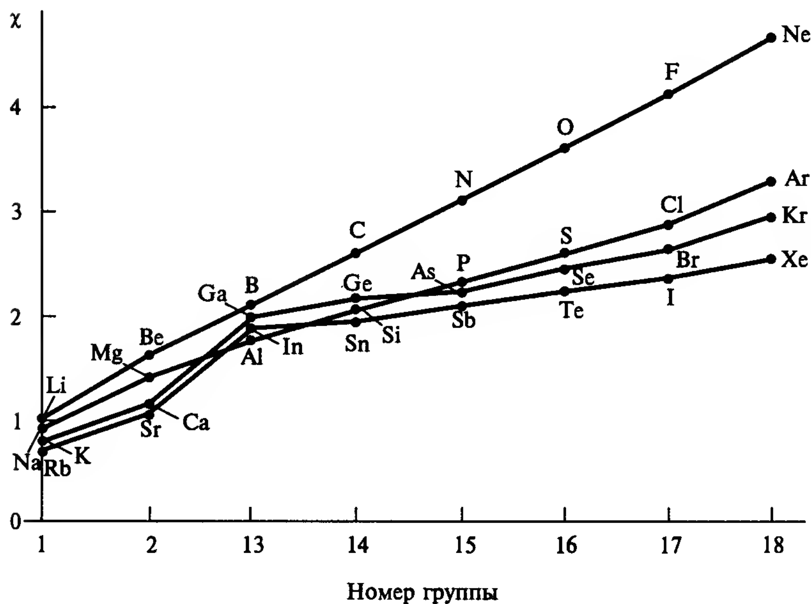


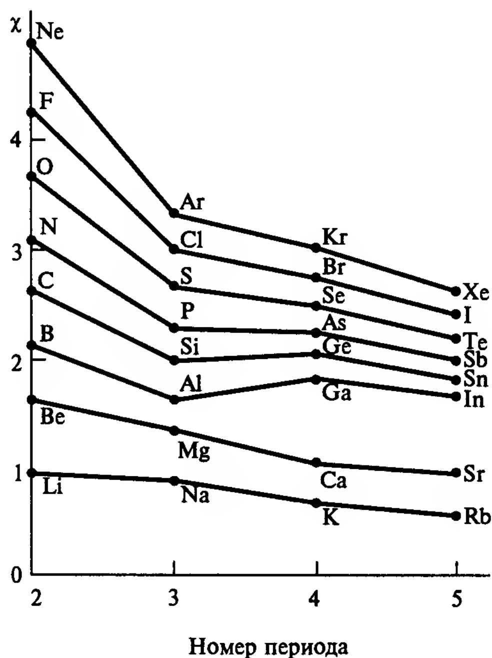
* $D = 4\pi r^2|R|^2$; *R* — радиальная составляющая волновой функции; расстояние *r* выражено в боровских радиусах *a* = 53 пм.

Относительные значения энергии E атомных орбиталей в зависимости от заряда Z ядра

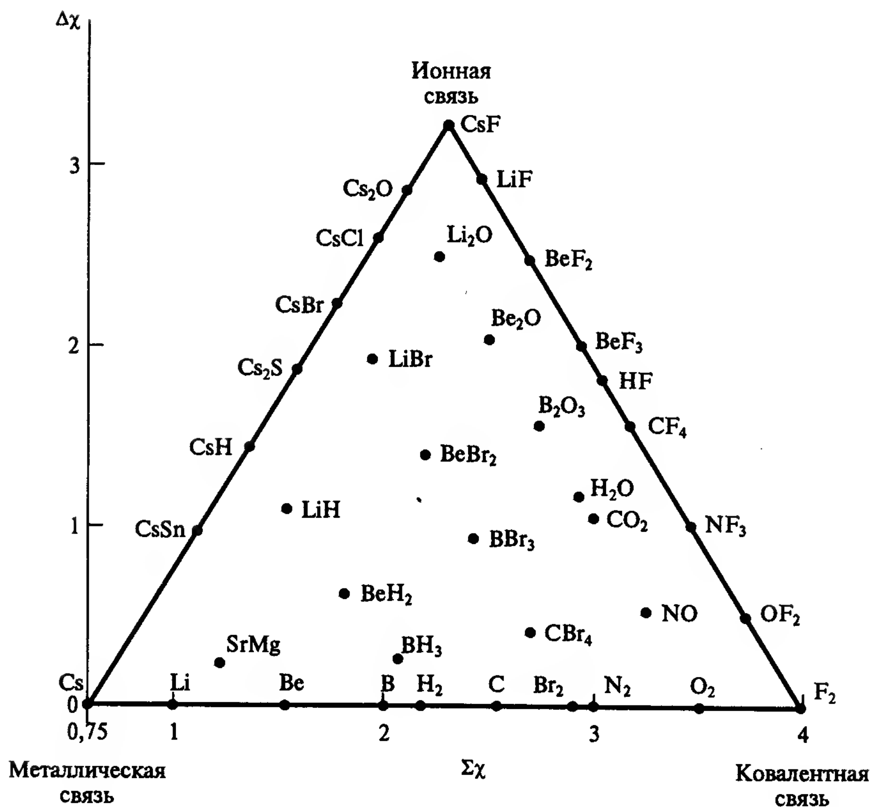


Изменение электроотрицательности χ непереходных элементов в группах и периодах



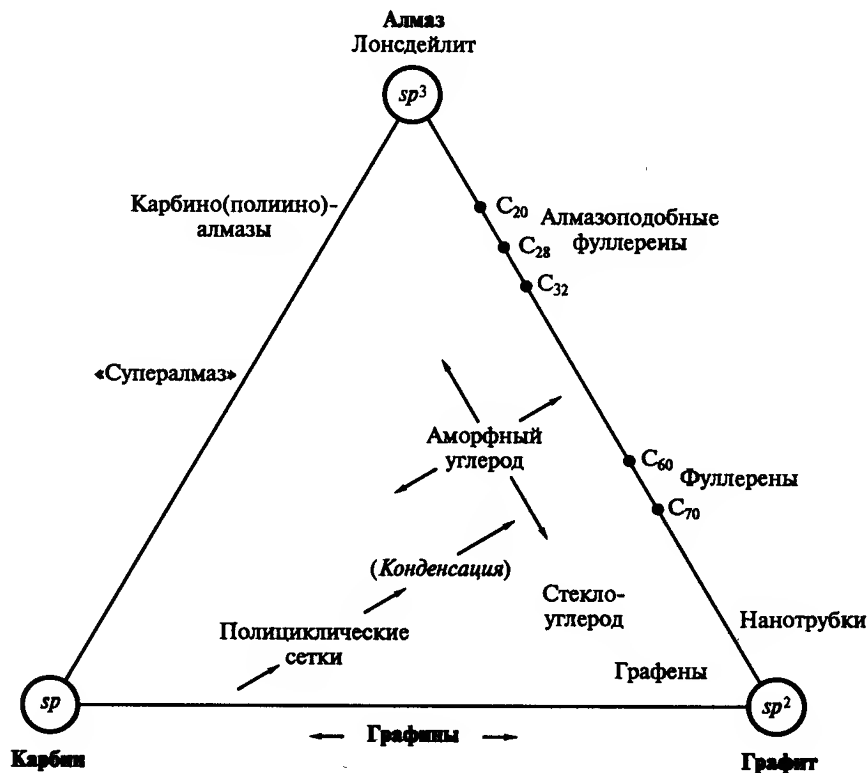


Треугольник ван-Аркеля — Кетелара*



* *Jensen J.* // J. Chem. Educ. 1995. V. 72. P. 395.

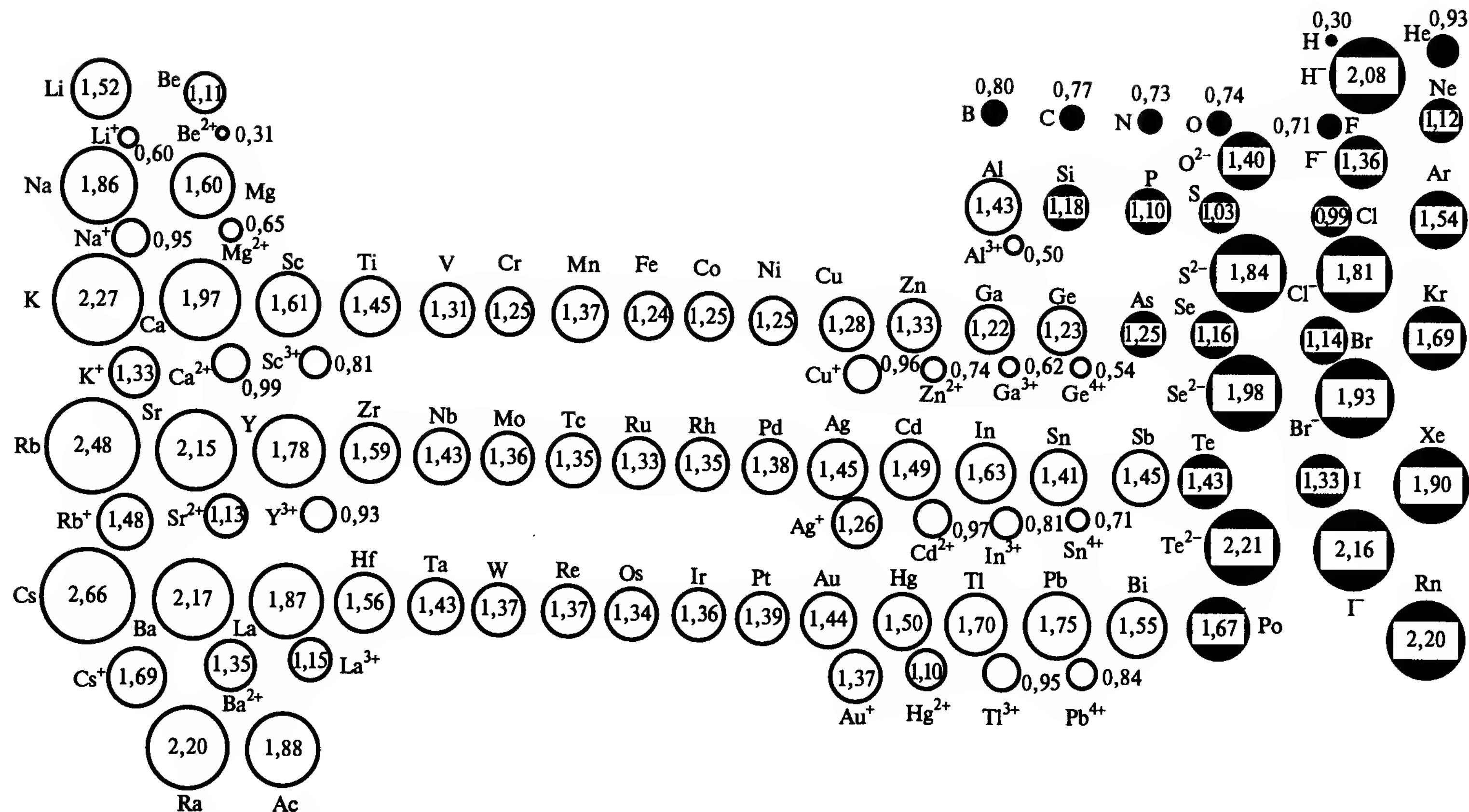
Третичная диаграмма аллотропных форм углерода*



---

* *Сладков А. М.* Карбин — третья аллотропная форма углерода. — М.: Наука, 2003. — С. 16.

Радиусы (Å) атомов и ионов*



* Атомы и ионы неметаллов показаны цветом; для атомов неметаллов даны ковалентные радиусы, для атомов металлов — металлические радиусы, для ионов — кристаллохимические радиусы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Справочники и энциклопедии

Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. — Л.: Химия, 1972.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.

Свойства неорганических соединений / Под ред. В.А.Рабиновича. — Л.: Химия, 1983.

Свойства элементов / Под ред. М.Е.Дрица. — М.: Металлургия, 1997.

Химическая энциклопедия: В 5 т. — М.: Российская энциклопедия, 1988—1999.

Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993.

Практические руководства

Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974.

Ключников Н.Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1971.

Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1997.

Лернер И.М., Гонор А.А. Указатель препаративных синтезов неорганических, комплексных и элементоорганических соединений. — Л.: Химия, 1986.

Практикум по неорганической химии / Под ред. Ю.Д.Третьякова. — М.: Издательский центр «Академия», 2004.

Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. — М.: ГНТИХЛ, 1963.

Рипан Р., Четяну И. Руководство к практическим работам по неорганической химии (неметаллы). — М.: Мир, 1965.

Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г.Брауэра. — М.: Мир, 1985.

Синтезы неорганических соединений: В 3 т. — М.: Мир, 1966.

Учебная литература

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1998.

Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. — М.: Мир, 1985.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1992.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: В 3 т. — М.: Мир, 1969.

Набои-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. — Будапешт: Изд-во академии наук Венгрии, 1969.

Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2 т. — М.: Химия, 1973.

Неорганическая химия: В 2 т. / Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. — М.: Химия, 2001.

Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. — М.: Высш. шк., 1993.

Позин М.Е. Технология минеральных солей: В 2 т. — Л.: Химия, 1974.

Редкие и рассеянные элементы: В 3 т. / Под ред. С.С.Коровина. — М.: МИСИС, 1996—2003.

Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1994.

Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. — СПб.: Химия, 1997.

Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. — М.: Высший химический колледж РАН, 1999.

Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высш. шк., 1975.

Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1997.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т. — М.: Мир, 1987.

Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии: В 2 т. — М.: Мир, 2002.

Химическая технология неорганических веществ: В 2 т. — М.: Высш. шк., 2002.

Химия и технология редких и рассеянных элементов: В 3 т. — М.: Высш. шк., 1976.

Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. — М.: Химия, 1987.

Шрайвер Дж., Эткинс Дж. Неорганическая химия. — М.: Мир, 2004.

Дополнительная литература

К главе 1:

Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. — Л.: Химия, 1969.

Ленский Л.А. Физика и химия трития. — М.: Наука, 1981.

Маккей К. Водородные соединения металлов. — М.: Мир, 1968.

Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975.

К главе 2:

Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. — М.: Наука, 1980.

Иванов В.М., Семененко К.А. Натрий. — М.: Наука, 1986.

Иткина Л.С. Гидроксиды лития, рубидия и цезия. — М.: Наука, 1973.

Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. — Красноярск: Планета, 2002.

Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. — М.: Химия, 1970.

Хираока М. Краун-соединения. — М.: Мир, 1986.

К главе 3:

Коган Б.И., Капустинская К.А., Топунова Г.А. Бериллий. — М.: Химия, 1975.

Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. — М.: Металлургиздат, 1967.

Эверест Д.А. Химия бериллия. — М.: Мир, 1968.

Эйдензон М.А. Магний. — М.: Мир, 1969.

К главе 4:

Вольнов И.И. Пероксобораты. — М.: Наука, 1984.

Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. — М.: Химия, 1983.

Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. — М.: Мир, 1968.

Производство глинозема. — М.: Химия, 1978.

Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. — Л.: Химия, 1983.

Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. — М.: Наука, 2000.

Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. — Новосибирск: Наука, 1977.

Чалый В.П. Гидроокиси металлов. — Киев: Наука, 1972.

К главе 5:

Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 т. — М.: Мир, 1982.

Косолапова Т.Я. Карбиды. — М.: Химия, 1968.

Либау Ф. Структурная химия силикатов. — М.: Мир, 1988.

Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М.Голуба, Х.Келера, В.В.Скопенко. — Киев: Вища шк., 1981.

К главе 6:

Брикун И.К., Козловский М.Т., Никитина Л.В. Гидразин и гидроксиламин и их применение в аналитической химии. — Алма-Ата: Наука, 1967.

Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. — М.: Наука, 1972.

Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. — СПб.: Химия, 1996.
Корбридж Д. Фосфор. — М.: Мир, 1982.
Миниович М.А., Миниович В.М. Соли азотистой кислоты. — М.: Химия, 1979.
Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. — М.: Химия, 1969.
Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. — М.: Металлургиздат, 1969.
Технология фосфора. — Л.: Химия, 1979.
Технология фосфорных и комплексных удобрений. — М.: Химия, 1987.

К главе 7:

Бэгнал К. Химия селена, теллура и полония. — М.: Мир, 1971.
Волынский Н.П. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. — М.: Наука, 1971.
Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. — М.: Химия, 1968.
Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. — М.: Химия, 1985.
Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. — М.: Химия, 1979.
Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972.

К главе 8:

Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. — М.: Мир, 1982.
Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. — М.: Химия, 1985.
Никитин А.В. Химия кислородных соединений галогенов. — М.: Наука, 1986.
Никитин А.В. Фториды и оксифториды галогенов. — М.: Наука, 1989.
Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора. — М.: Наука, 1968.
Фиалков Я.А. Межгалоидные соединения. — Киев: Изд-во Академии Наук УССР, 1958.
Фурман А.А. Неорганические хлориды. — М.: Химия, 1980.
Шумахер И. Перхлораты. — М.: Мир, 1963.
Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. — М.: Химия, 1974.

К главе 9:

Соединения благородных газов / Под ред. М.Ф.Пушленкова. — М.: Атомиздат, 1965.
Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы.— М.: Химия, 1972.
Финкельштейн А.А. Инертные газы. — М.: Изд-во АН СССР, 1979.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Дроздов Андрей Анатольевнч,
Зломанов Владнмнр Павловнч,
Мазо Галнна Нмколаевна,
Спнридонов Фелнкс Максовнч

Неорганическая химия

Том 2

Химия непереходных элементов

Учебннк

Редактор *И. Б. Ковалева*
Технический редактор *О. С. Александрова*
Компьютерная верстка: *М. Ф. Фомина*
Корректор *Л. В. Гаврилина*

Диапозитивы предоставлены издательством

Изд. № А-917-1/2. Подписано в печать 26.04.2004. Формат 70×100/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 29,9.
Тираж 4000 экз. Заказ № 13353.

Лицеизия ИД № 02025 от 13.06.2000. Издательский центр «Академия».
Саиитарно-эпидемиологическое заключеиие № 77.99.02.953.Д.003903.06.03 от 05.06.2003
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 328. Тел./факс: (095) 330-1092, 334-8337.

Отпечатано иа Саратовском полиграфическом комбинате.
410004, г. Саратов, ул. Чериышевского, 59.